ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ХХ, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

. А. ИЛЬИНА, В. К. КРИЦКАЯ, Г. В. КУРДЮМОВ и Т. И. СТЕЛЛЕЦКАЯ

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТОК НА ТЕПЛОВОЙ ФАКТОР РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ

Исследование характеристик межатомного взаимодействия в кристал- легированного различными элементами железа показало, что леги- ание может в сильной степени влиять на прочность межатомной зи α-железа как в сторону ее повышения, так и понижения [1, 2]. Характер и величина изменения сил связи зависят от природы легирую- го элемента и его концентрации в твердом растворе [1—3].

Оказалось, однако, что прочность межатомной связи в некоторых твер- растворах может быть существенным образом изменена только в ре- ьтате термической или механической обработки, не приводящей к из- ению химического состава α-фазы [1, 4, 5]. Исследование этих изменений дставляет большой интерес для выяснения вопросов физической при- ы прочности металлов и сплавов.

Как было показано нами ранее [6], в пластически деформированном же- е и в железе, отпущенном при различных температурах, силы связи и те же. Это значит, что различная обработка материала, крис- ы которого состоят из атомов только одного сорта, не приводит к из- нию сил связи.

Из этого также следует, что возникающие при пластической деформа- изменения кристаллической структуры сами по себе не являются иной изменения величины межатомной связи.

Тот факт, что изменение сил связи в зависимости от обработки было ружено только в твердых растворах, т. е. в материалах, кристал- скую решетку которых образуют атомы различных элементов, по- яет предположить, что причина этих изменений может лежать в изме- и характера распределения атомов в кристаллической решетке. Для ых металлов это не может иметь значения, так как перемена атомов ами в кристаллической решетке в этом случае никаких изменений ергии решетки вызвать не может, поскольку все атомы оди- вы.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния термической обра- и и деформации на силы межатомной связи в кристаллах железа, ле- ванного хромом, никелем, марганцем и вольфрамом. Химический со- этих сплавов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследованных сплавов на основе железа, %

ав	C	Mn	Si	Ni	W	S	P	Cr	Cu	Al
	0,014	Сл.	0,011	—	—	0,019	Сл.	8,05	—	
	0,02	2,90	0,02	—	—	0,017	0,003	—	—	—
	0,02	0,02	Сл.	—	1,8	0,017	0,001	—	—	—
	0,03	0,20	0,047	0,14	5,24	0,025	0,002	0,11	0,04	0,02
	0,02	Сл.	0,05	4,0	—	0,016	0,001	—	—	—

Все исследованные нами сплавы представляли собой однофазн α-твердые растворы. Применяемые к ним обработки (деформация, нагр закалка, отпуск) не меняли состава α-фазы. Изменение величи сил межатомного взаимодействия в кристаллах исследованных спла определялось по изменению теплового фактора интенсивности, зна которого позволяло определять амплитуды тепловых колебаний ато и характеристическую температуру. Рентгеносъемка производилась в либденовом излучении при двух температурах — комнатной и температ жидкого азота. Образцы для рентгеносъемок изготовлялись из порош полученного напиливанием, и имели форму цилиндриков ϕ 0,9 мм.

Методика определения теплового фактора интенсивности рассея рентгеновых лучей и методика расчета характеристической температу описаны в работах [3, 7].

Результаты исследования

С п л а в Fe-Cr. Сплав железа с 8 % хрома исследовался после силь пластической деформации, после отжига при 680°, в закаленном состоя и после отпуска при 680°. В табл. 2 приведены экспериментальные данн полученные нами для этого сплава.

Изменение теплового фактора интенсивности, соответствующее изменение среднего квадрата смещения атомов при тепловых колебан и вычисленные по этим данным значения характеристической темпе туры показывают, в каком направлении меняются в этом сплаве силы зи в зависимости от характера обработки. Так, после сильной пласти ской деформации изменение отношения интенсивности рентгеновских ний (211) и (510) при повышении температуры исследованного обра от —185° до 23° составляет 27 %. По этому изменению можно непос ственно определить изменение среднего квадрата смещения атомов тепловых колебаниях $\overline{\Delta U^2}$, а также вычислить характеристическую пературу Θ.

Нагрев предварительно деформированного сплава при темпера 680° в течение 2 час привел к значительно меньшему (всего на 14 %) менению теплового фактора интенсивности при изменении температ образца в том же интервале, что следует рассматривать как следствие ум шения величины амплитуды тепловых колебаний атомов, т. е. следс повышения сил межатомной связи.

Как видно из данных табл. 2, величина $\overline{\Delta U^2}$ в этом случае значит но меньше, чем для деформированного сплава. Соответственно выш

Таблица 2

Величины характеристической температуры Θ и среднеквадратичного смещения атомов $\sqrt{\overline{U^2}}$ сплава Fe + 8%Cr после различной обработки

Обработка	$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{(I_{(211)}/I_{(510)})_{23°}}{(I_{(211)}/I_{(510)})_{-185°}}$	$\overline{\Delta U^2} = \overline{U^2_{23}} - \overline{U^2_{-185}}$, Å	$\sqrt{\overline{U^2_{23°}}}$, Å	Θ°
Деформация напиливанием	1,27	0,0074	0,115	430
Отжиг при 680° после деформации	1,14	0,0041	0,090	560
Закалка	1,27	0,0074	0,115	430
Отпуск при 680° после закалки	1,14	0,0041	0,090	560
Нагрев при 680° + + деформация напиливанием	1,27	0,0074	0,115	430

рактеристическая температура ($\Theta = 430°$ для деформированного спла-
. и 560° — для отожженного при 680°).

Закалка давала такой же эффект, как и сильная пластическая формация, т. е. приводила к понижению сил связи ($\overline{\Delta U^2}$ и Θ в оих этих случаях были одинаковы). Наконец, после отпуска при 680° калённых образцов отношение $\frac{[I_{(211)}/I_{(510)}]_{23°}}{[I_{(211)}/I_{(510)}]_{-185°}}$ уменьшилось до 1,14, как в случае отжига деформированного сплава, т. е. отпуск после закалки ова приводил к усилению прочности межатомной связи в кристаллах ердого раствора Fe — Cr.

В низу табл. 2 помещены данные, полученные для деформированного разца, деформации которого предшествовал нагрев при 680°. Эти данные очевидностью показали полную спроизводимость процессов, прокающих в твердом растворе Fe — в результате соответствующих работок, приводящих к усилению и ослаблению сил связи.

Сплав Fe-Mn. Самые значительные эффекты в изменении рактеристик сил связи в зависимости от обработки были обнаружены нами в сплаве железа с 3% рганца.

В результате проведенных исследований было установлено, что личины Θ и $\overline{U^2}$, характеризующие очность межатомного взаимодейвия, меняются весьма заметно в висимости от обработки этого лава. Мы обнаружили, что после грева деформированного образца течение 2 час при температуре 0° характеристическая температу. твердого раствора Θ повысилась 630° (против 430° для деформированного состояния). Такой же грев деформированного сплава и температуре 750° повышает Θ его до 470°. После нагрева при 800° пловые колебания атомов в решетке твердого раствора совершаются такими же амплитудами, как и после сильной пластической деформации, — в обоих случаях характеристическая температура равна 430° $\sqrt{\overline{U^2}} = 0{,}115$ Å. То же значение для Θ (430°) было получено и в закаленном сплаве. Полученные экспериментальные данные по сплаву -Mn представлены на рис. 1.

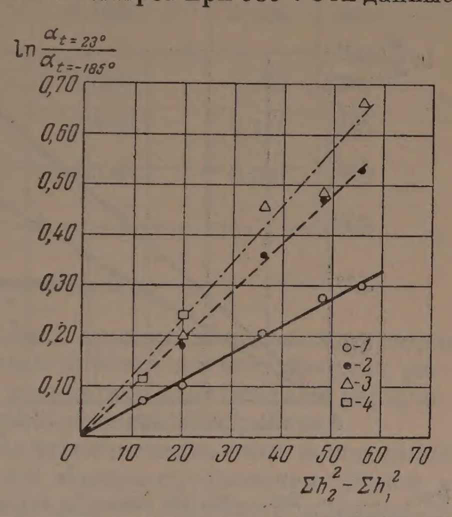


Рис. 1. Логарифмическая зависимость отношения интенсивностей при температурах 23° и —185° от разности сумм квадратов индексов отражающих граней для деформированного образца сплава Fe + 3% Mn после отжига при различной температуре: *1* — при 610°, *2* — при 750°, *3* — при 800°, *4* — деформированное состояние до нагрева

На рис. 1 дана логарифмическая зависимость отношения интенсивностей $\frac{[I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2}]_{23°}}{[I_{h_1k_1l_1}/I_{h_2k_2l_2}]_{-185°}}$ от разности сумм квадратов индексов отражающих граней для твердого раствора Fe—Mn после различной его обработки.

Значения $\overline{\Delta U^2}$ и характеристической температуры Θ определялись по нгенсу угла наклона прямых рис. 1 из соотношения [3, 7]

$$\ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = A\overline{\Delta U^2}\,(\Sigma h_2^2 - \Sigma h_1^2) = B\varphi(\Theta)\,(\Sigma h_2^2 - \Sigma h_1^2).$$

Наименьший угол с осью абсцисс образует прямая, соответствующа отпуску при 610°, что соответствует наименьшей величине среднеквадрати ной амплитуды тепловых колебаний ($\sqrt{\overline{U^2}}$) и, следовательно, наибол высокому значению характеристической температуры Θ.

Сплав Fe-W. Были исследованы сплавы железо-вольфрам дву концентраций:

$$Fe + 0{,}6\ \%W \quad \text{и} \quad Fe + 1{,}7\ \%W.$$

Сплав с 0,6% W исследовался в деформированном состоянии после о жига при 650 и 820°; сплав с 1,7% — после отжига при 850°.

Сравнение результатов определения Θ и $\overline{U^2}$ для обоих сплавов, проше ших одинаковую обработку (отжиг при 820 ÷ 850°), показало, что велич на сил межатомной связи выше в твердом растворе с большей концентр цией вольфрама. Для спла с 1,7% W характеристическа температура составляет 540°, для Fe + 0,6% W 490°. Получе ные экспериментальные данны для последнего твердого раство приведены на рис. 2. Из рис. видно существенное различи в наклоне прямых *1* и что свидетельствует о разли чии в величине $\overline{\Delta U^2}$ и Θ для это сплава при различной термич ской обработке.

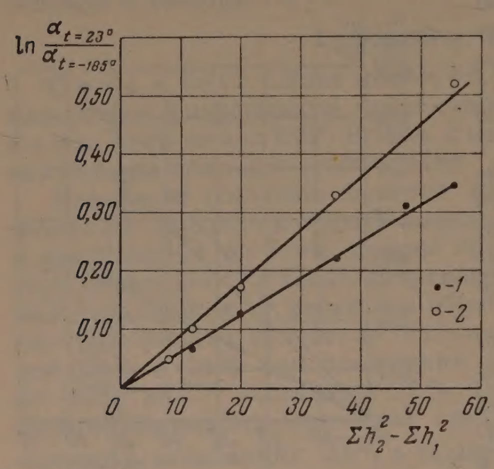


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для деформированного образца сплава Fe + + 0,6% W : *1* — отжиг при 650°, *2* — отжиг при 820°

Как и в случае сплава Fe-M отжиг сплава Fe + 0,6% после деформации при 650° да повышение величины сил меж атомной связи, а отжиг при те пературе более высокой (820° этого эффекта не дает. Значени характеристической температур для сплава Fe + 0,6% W пос деформации при 650° дает повышение значения сил межатомной связи а отжиг при температуре более высокой (820°) этого эффекта не дае Значение характеристической температуры для сплава Fe + 0,6% W по ле деформации и после отжига при 820° одно и то же и составляет 490°

Исследование сплава Fe-W представляет особый интерес по то причине, что этот сплав при данной концентрации в исследованном инте вале температур (650 ÷ 850°) не претерпевает никаких фазовых превращени представляя собой однофазный α-твердый раствор. Полученные нами р зультаты об уменьшении эффекта усиления межатомной связи в этом спла ве при высоких температурах убедительно показывают, что этот эффек не связан с процессами, сопровождающими фазовые переходы, а являетс следствием изменений состояния α-твердого раствора при повышени температуры.

Сплав Fe-Ni. Аналогичные описанным выше эффекты были обна ружены и в сплаве Fe + 4 % Ni [5]. И в этом случае после отжига дефо мированного твердого раствора при 600° силы межатомной связи возр стали — характеристическая температура повышалась с 460 до 540° Быстрое охлаждение от 1020° (закалка) давало понижение характеристи ческой температуры с 540 до 430°. Последующий отпуск закаленного о разца при 600° опять восстанавливал прежнее значени Θ (т. е. Θ = 540°) Таким образом, и для этого сплава была установлена возможность во производить эффект усиления и ослабления межатомной связи путем и менения последовательности соответствующих обработок (например: за

алка ($\Theta = 430°$) — отпуск ($\Theta = 540°$) — закалка ($\Theta = 430°$). Полученые для сплава Fe + 4 % Ni экспериментальные данные помещены в бл. 3.

Таблица 3

Величины Θ и $\sqrt{\overline{U^2}}$ сплава Fe+4%Ni после различной обработки

Обработка	$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{(I_{(211)}/I_{(510)})_{23°}}{(I_{(211)}/I_{(510)})_{-185}}$	$\overline{\Delta U^2} = \overline{U^2}_{23} - \overline{U^2}_{-185°}$, Å	$\sqrt{\overline{U^2}_{23°}}$, Å	$\Theta°$
Деформация напиливанием	1,22	0,0062	0,108	460
Отжиг при 600° после деформации	1,15	0,0046	0,095	540
Закалка с 1020° после отжига	1,27	0,0074	0,115	430
Отпуск при 600° после закалки	1,15	0,0046	0,095	540

Обсуждение результатов

Исследование двойных сплавов железа с хромом, никелем, марганцем вольфрамом показало, что силы связи в кристаллах этих твердых расоров могут существенно меняться в результате пластической деформаи, а также в зависимости от характера термической обработки.

Представляется наиболее вероятным, что изменение сил межатомной язи в результате обработки вызывается перераспределением атомов в шетке твердого раствора, изменением степени ближнего порядка, в зультате чего среднеквадратичные смещения атомов при тепловых колениях, а следовательно и характеристическая температура, могут изметься.

Для того чтобы произошла перегруппировка атомов в решетке твердого створа, приводящая к возникновению ближнего порядка, необходимо, обы атомы обладали достаточной подвижностью. Как указывалось выше, я всех исследованных твердых растворов повышение сил межатомной язи было обнаружено после отпуска при температурах 600÷700°, т. е. и таких температурах, при которых подвижность атомов уже достаточ- велика для того, чтобы могли происходить перемещения атомов, придящие к более полному проявлению сил межатомного взаимодействия. оцесс такой перегруппировки атомов должен идти в направлении еньшения свободной энергии твердого раствора.

Уменьшение эффекта усиления связи, имевшее место после отжига при 0° (сплавы Fe-Mn, Fe-W), может быть связано с тем, что нагрев и высоких температурах, при которых тепловые колебания атомов соршаются с большими амплитудами, приводит к понижению степени ижнего порядка. Отсутствие эффекта усиления связи в закаленных сплах (Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Ni) обусловливается, повидимому, тем, о неупорядоченное распределение атомов, соответствующее высокой мпературе, фиксируется закалкой, поскольку при мартенситном $\gamma - \alpha$-евращении распределение атомов не должно изменяться. Эффект усиния сил связи, обнаруженный после соответствующей термической обратки во всех исследованных сплавах, исчезал, как только сплавы двергались пластической деформации. Если справедливо предположее о том, что усиление прочности связи обусловлено повышением степени ижнего порядка, то влияние пластической деформации на ослаблени

сил межатомной связи следует рассматривать как следствие уменьшения степени ближнего порядка.

Обнаруженный нами в ряде твердых растворов эффект изменения сил связи в зависимости от характера обработки свидетельствует о том, что это явление не представляет собой исключения, присущего какому-нибудь одному или нескольким сплавам, а имеет, очевидно, широкое распространение в твердых растворах.

В настоящее время имеется ряд работ [8—11], в которых рассматривается вопрос о том, что в однофазном твердом растворе при определенных условиях могут возникать концентрационные неоднородности (ближний порядок, «комплексы» атомов), локализованные в очень малых объемах. Возникновение или разрушение таких «комплексов» вызывает изменение некоторых свойств твердых растворов, например электросопротивления, твердости.

Наши исследования показали, что при этом имеет также место и изменение величины сил межатомного взаимодействия. Дальнейшее исследование этого вопроса представляет большой интерес как в направлении выяснения характера распределения атомов в твердом растворе при различных обработках, так и в направлении изучения изменений различных свойств сплавов, являющихся следствием процессов, протекающих в субмикрообъемах твердых растворов.

Институт металловедения и физики
металлов ЦНИИЧМ

Цитированная литература

1. Крицкая В. К., Курдюмов Г. В., Стелецкая Т. И., ДАН СССР, 98, 63 (1954).
2. Ильина В. А., Крицкая В. К., ДАН СССР, 100, 69 (1955).
3. Курдюмов Г. В., Крицкая В. К., Нодиа Н. М., в сб. «Проблемы металлургии», стр. 117.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1953; ЖТФ, 25, 177 (1955).
4. Курдюмов Г. В., Травина Н. Т., ЖТФ, 25, 77 (1955).
5. Крицкая В. К., Курдюмов Г. В., Тихонов Л. В., ДАН СССР, 102, 271 (1955).
6. Ильина В. А., Крицкая В. К., ДАН СССР, 87, 107 (1952).
7. Ильина В. А., Крицкая В. К., Курдюмов Г. В., в сб. «Проблемы металловедения и физики металлов», № 2, стр. 222.— Металлургиздат, М., 1951.
8. Лившиц Б. Г., Равдель М. П., ДАН СССР, 93, 1033 (1953).
9. Лесник А. Г., в сб. «Вопросы физики металлов и металловедения», № 5 стр. 104.— Изд. АН УССР, Киев, 1954.
10. Fisher I. C., Acta Metallurg., 2, 9 (1954).
11. Assmus T., Pfeifer T., ZS. f. Metallkunde, 10, 342 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. И. ИВЕРОНОВА и А. П. ЗВЯГИНА

К ВОПРОСУ ОБ ИНТЕНСИВНОСТИ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ НА ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Изучение структуры и свойств твердых растворов приобретает все большее значение. Если еще несколько лет назад можно было рассматривать твердый раствор как однородную (в объеме уже нескольких элементарных ячеек) смесь атомов двух компонентов, полностью беспорядочно расположенных по узлам решетки (за исключением случая наличия сверхструктуры), то в настоящее время приходится признать его строение гораздо более сложным. Наличие сверхструктуры сейчас — скорее не исключение, а правило для сплавов рационального стехиометрического состава.

Близкий к насыщению твердый раствор вряд ли можно рассматривать как однородный — в нем можно ожидать наличия существенных флюктуаций концентрации. Наконец, даже в сплавах, далеких от рационального стехиометрического состава и от границы растворимости, следует ожидать наличия ближнего порядка, установление которого должно зависеть от температуры обработки.

Большое значение твердых растворов, представляющих собой часто одну из фаз используемых в технике сплавов, требует широкого и детального их изучения. При исследовании строения твердых растворов существенное значение имеют рентгенографические методы определения величины средних квадратичных статических смещений атомов из положения равновесия, которые характеризуют величину искажений кристаллической решетки, а также методы определения характеристической температуры сплавов, служащей характеристикой величины силы межатомной связи.

В ряде экспериментальных работ [1, 2] было показано, что интенсивность рентгеновских интерференций на рентгенограммах твердых растворов отличается от вычисленных по правилу Лауэ на множитель

$$\exp\left(-2\alpha \sin^2\theta / \lambda^2\right).$$

Показатель α состоит из двух частей:

$$\alpha = \alpha_{ст} + \alpha_{д}.$$

Одна часть, $\alpha_д$, зависит от температуры, при которой производится рентгеносъемка, т. е. показатель α связан с величиной амплитуды тепловых колебаний в решетке твердого раствора, поэтому естественно учесть его как изменение показателя в тепловом множителе растворителя. Пользуясь этим, и определяют характеристические температуры сплавов методами рентгеноструктурного анализа. В той области температур, в которой применима теория Дебая — Валлера, законно и рентгеновское определение характеристической температуры сплавов. Ряд работ показывает хорошее совпадение теории с экспериментом для чистых металлов в широкой области температур [3, 4].

Другая часть показателя α связана со слагаемым $\alpha_{ст}$, не зависящим от температуры. Множитель $\exp\left(-\alpha_{ст} \sin^2\theta / \lambda^2\right)$ истолковывается как результат влияния статических смещений атомов из узлов решетки, возникаю-

щих благодаря различию в атомных радиусах компонентов и разной величине связи между атомами разных сортов. Таким же образом в ряде работ толкуется введение подобного множителя в пластически деформированных металлах (в случае так называемых напряжений III рода). Для пластически деформированных металлов получил даже широкое распространение термин «замороженное тепловое движение». Однако само наличие эффекта ослабления задних линий рентгенограмм в пластически деформированных металлах в некоторых работах подвергается сомнению [5, 6].

Выводы, которые делаются на основании рентгенографических исследований, основываются на сравнении интенсивностей рентгенограмм от твердых растворов с интенсивностями рентгенограмм от чистых компонентов или с интенсивностями, рассчитанными для твердого раствора по правилу Лауэ. Но такое сравнение и в первом, и во втором случае требует прежде всего знания теории рассеяния на таком объекте, как твердый раствор. Обычно в этих случаях просто используют результат расчета, сделанного для рассеяния рентгеновых лучей решеткой с учетом ее тепловых колебаний.

Однако законность переноса результатов расчета, выполненного для тепловых колебаний, на статические смещения заранее не очевидна, так как в первом случае при расчете амплитуды рассеянной волны производится усреднение по времени, а во втором его надо производить по пространству.

В этой работе мы даем расчет влияния статических смещений атомов из узлов решетки твердого раствора на интенсивность селективных максимумов рассеяния рентгеновых лучей. Влияние различия атомных факторов двух компонентов известно и учитывается правилом Лауэ:

$$f = (1 - c) f_1 + c f_2,$$

где f_1 и f_2 — соответственно — амплитуды атомного рассеяния растворителя и растворенного элемента с учетом температурной поправки $\alpha_д$.

Инородный атом, замещающий атом растворителя, является центром возмущения в решетке; соседние с ним атомы испытывают радиальные смещения, убывающие с расстоянием. Наличие в решетке многих беспорядочно расположенных инородных атомов приводит к тому, что мы имеем, с одной стороны, общее увеличение (или уменьшение) периодов решетки и, с другой стороны, смещения атомов из узлов решетки. В первом приближении при расчете, как будет показано ниже, можно пренебречь корреляцией между смещениями отдельных атомов и считать эти смещения беспорядочными. Учет этой корреляции приводит к изменению структуры фона.

Очевидно, интенсивность рассеяния решеткой, в которой атомы смещены из узлов на величину U, можно записать в виде

$$I = Af^2 \sum_n \sum_m \exp \{ i (\mathbf{k}, \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m + \mathbf{U}_n - \mathbf{U}_m) \}; \tag{1}$$

здесь $\mathbf{k}$ — волновой вектор, $\mathbf{R}_n$ и $\mathbf{R}_m$ — векторы, определяющие положение n-го и m-го узлов решетки твердого раствора, а $\mathbf{U}_n$ и $\mathbf{U}_m$ — векторы смещения атомов из тех же узлов. Для определения закона смещения из положения равновесия воспользуемся теорией упругости аналогично тому, как это сделано в работе [7]. Предположим, что в узле решетки номера i помещен инородный атом. Тогда все окружающие его атомы получат смещения, зависящие от их расстояния $\mathbf{r}$ до этого атома [8]:

$$\mathbf{U}' = a\mathbf{r} + \frac{b\mathbf{r}}{r^3},$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{R}_n' - \mathbf{R}_i'$.

Суммируя смещения атома U′ под действием инородных атомов, получим

$$\mathbf{U}'_n = \sum_i a(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}'_i) + \sum_i \frac{b(\mathbf{R}'_n - \mathbf{R}'_l)}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_l|^3},$$

или для разности смещения

$$\mathbf{U}'_n - \mathbf{U}'_m = na(\mathbf{R}'_n - \mathbf{R}'_m) + \mathbf{U}_n - \mathbf{U}_m.$$

Здесь n — число растворенных атомов (пропорциональное концентрации c). Первый член не зависит от положения растворенных атомов и дает изменение периода решетки в целом. Второй член зависит от значений $\mathbf{R}_l$ и дает смещения атомов из узлов решетки. Следовательно,

$$I = Af^2 \sum_n \sum_m \exp\{i(\mathbf{k}, \mathbf{R}'_n - \mathbf{R}'_m)(1 + \beta c)\} \exp\{i(\mathbf{k}, \mathbf{U}_n - \mathbf{U}_m)\}.$$

Положив $\mathbf{R}_m = \mathbf{R}'_m(1 + \beta c)$, получим уравнение (1).

Суммирование производится по всем атомам кристалла. Выделим члены с постоянным значением разности

$$\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m = \mathbf{R}_l. \qquad (2)$$

Тогда уравнение (1) перепишется в виде

$$I = Af^2 \sum_l e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R}_l)} \sum_{n'} \sum_{m'} e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{U}_{n'} - \mathbf{U}_{m'})}. \qquad (1а)$$

Здесь суммирование производится по всем n' и m', удовлетворяющим условию (2). При $U_{n'} = U_{m'} = 0$ первое суммирование дает просто число членов P_l с заданным расстоянием между узлами $\mathbf{R}_l$, и интенсивность может быть записана в виде

$$I = Af^2 \sum_l P_l e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R}_l)}.$$

В сумме (1а) в первом суммировании можно произвести усреднение по пространству. Очевидно,

$$\sum_{n'} \sum_{m'} e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{U}_{n'} - \mathbf{U}_{m'})} = P_l e^{-\frac{p_l^2}{2}},$$

где $p_l^2 = \overline{(\mathbf{k}, \mathbf{U}_{n'} - \mathbf{U}_{m'})^2}$.

Последнее выражение может быть получено, если, обозначив $(\mathbf{k}, \mathbf{U}_{n'} - \mathbf{U}_{m'})$ через $p_{n'm'}$, разложить $e^{ip_{n'm'}}$ в ряд и просуммировать по всем n' и m', учитывая, что

$$\sum_{n'} \sum_{m'} p_{n'm'} = 0, \quad \text{а} \quad \sum_{n'} \sum_{m'} p^2_{n'm'} = P_l p_l^2.$$

Отсюда интенсивность I может быть представлена в виде

$$I = Af^2 \sum_l e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R}_l)} P_l e^{-\frac{p_l^2}{2}}, \qquad (3)$$

где

$$p^2 = \left(\frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}\right)^2 \cdot \overline{(U_{n'k} - U_{m'k})^2} = k^2 (\overline{U^2_{n'k}} + \overline{U^2_{m'k}} - \overline{2U_{n'k}U_{m'k}}).$$

Если считать $U_{n'k}$ и $U_{m'k}$ независимыми друг от друга, то $\overline{U_{n'k}U_{m'k}} = 0$ и $\frac{p^2}{2} = k^2 U_k^2$ при всех $n' \neq m'$ и $p^2 = 0$ при $n' = m'$.

При этом допущении p^2 уже не зависит от индекса второго суммирования l, поэтому выражение для интенсивности селективных максимумов можно записать как

$$I = Af^2 e^{-\frac{p^2}{2}} L = Af^2 \exp\left\{-\left(\frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}\right)^2 U_k^2\right\} L, \quad (4)$$

(где L — функция Лауэ). Однако законность сделанных допущений об отсутствии корреляции между смещениями отдельных атомов требует специального анализа.

Для рассеяния в разбавленных твердых растворах можно считать, что статистические смещения, вызванные разными, беспорядочно расположенными, инородными атомами, не зависят одно от другого. В этом случае, если $R_l > R_0$ (где R_0 — среднее расстояние между инородными атомами), можно считать смещения U_n и U_m независимыми одно от другого, так как каждое из них в основном определяется смещениями, возникшими за счет разных инородных атомов. При $R_l < R_0$ это допущение заведомо неверно. Однако число членов суммы (3), в которых p_l зависит от R_l, составляет лишь малую часть общего числа членов этой суммы.

Действительно, разобьем когерентно рассеивающий блок кристалла на части, содержащие по одному инородному атому. Число таких объемов будет равно числу инородных атомов в блоке $n = cN$, где c — концентрация твердого раствора, а N — число атомов в блоке. Полное число членов суммы (3) равно N^2, число членов суммы с $R_l < R_0$, в которых p^2 зависит от R_l, очевидно, равно $Nc\left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c}\right) \approx \frac{N}{c}$ (число атомов в объеме с линейными размерами R_0 равно $\frac{1}{c}$), откуда число членов, для которых нельзя сделать допущения, что $\overline{U_n U_m} = 0$, будут составлять только $1/Nc$ часть общего числа членов. При c, даже равном 0,01, величина $1/Nc$ будет порядка 10^{-4} (так как $N \approx 10^6$). Учитывая это, сумму (3) можно записать в виде

$$I = Af^2 e^{-\frac{p^2}{2}} \sum_{R_l > R_0} P_l e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R}_l)} + Af^2 \sum_{R_l < R_0} P_l e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R}_l)} e^{-\frac{p^2}{2}} e^{(k^2, \overline{U_{n'k}U_{m'k}})} + Af^2 N.$$

Отсюда, разлагая в ряд последний множитель второго члена, получим

$$I = Af^2 \left\{ e^{-\frac{p^2}{2}} L + Nce^{-\frac{p^2}{2}} \sum_l q_l e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R}_l)} (k^2, \overline{U_{nk}U_{mk}})_l + N\left[1 - e^{-\frac{p^2}{2}}\left(1 + \frac{k^2 \overline{U^2}}{3}\right)\right]\right\}. \quad (5)$$

Коэффициент $q_l = \frac{P_l}{Nc}$ представляет собой число пар с равным R_l в одном малом объеме ($v < R_0^3$). Первый член выражения (5) соответствует уравнению (4) и дает ослабление когерентных максимумов. Последний член дает монотонное возрастание фона с углом и, наконец, средний член дает фон, определяемый корреляцией смещений*. Перед суммой стоит множитель Nc, равный числу малых объемов (или числу инородных атомов в блоке), т. е. второй член выражения (5) представляет собой сумму интенсивностей рассеяния на этих объемах, следовательно, его можно толковать как рассеяние независимыми друг от друга малыми объемами с измененным за счет множителя $(k^2, \overline{U_{nk}U_{mk}})_l$ распределением

* В этом выражении, конечно, не учтен фон, возникающий за счет различия атомных факторов компонентов.

электронной плотности. Линейные размеры этих областей должны быть порядка $R \approx a \sqrt[3]{\frac{1}{c}}$, т. е. нескольких ангстрем. Эти области должны дать диффузные максимумы (размытие за счет малых размеров областей) вблизи селективных максимумов, интенсивность которых в Nc раз слабее интенсивности основных максимумов и, кроме того, должны дать существенное рассеяние на малых углах.

В случае пластически деформированного металла, если принять наличие цепей из зацеплений (дислокации) в решетке, корреляция смещений отдельных атомов будет значительно строже. Если принять во внимание кристаллографический характер скольжения, а следовательно, и расположения линий дислокаций, то $(k^2, \overline{U_{nk}U_{mk}})_l$ должно зависеть от направления волнового вектора **k**. В этом случае можно ожидать появления существенно различных по величине диффузных максимумов около различных узлов обратной решетки, которые могут нарушать и общий ход изменения интенсивности селективных линий с углом рассеяния. Этот вопрос требует дополнительного более строгого рассмотрения.

Можно попытаться оценить величину $\overline{U_k^2}$ для твердого раствора в зависимости от концентрации последнего (U_k — проекция смещения вектора **U** на волновой вектор **k**).

Расчет величины средних квадратичных смещений, приведенный ниже, получен нами при использовании модели упругой деформации решетки при образовании твердого раствора. Необходимо помнить, что, используя упругую модель, не следует придавать ей чисто геометрическое толкование. Инородный атом, внедренный в решетку твердого раствора, вызывает смещение других атомов и благодаря изменению сил межатомной связи, поэтому коэффициенты, входящие в выражение значения для величин средних квадратичных смещений, далеко не всегда могут быть получены из упругих констант решетки и разницы атомных радиусов. Однако полезен предварительный расчет, основанный даже на чисто упругой модели. Сравнение его с результатами эксперимента позволяет судить о том, в какой мере существенно в данном твердом растворе изменение величин межатомной связи и возникновение ближнего порядка.

Рассмотрим проекцию смещения какого-либо атома на волновой вектор **k** под действием растворенных атомов, расположенных на первой координационной сфере. Если на первой координационной сфере находится лишь один инородный атом, смещающий первый на величину $\overline{U}$, то, очевидно,

$$\overline{U_{k_1}^2} = \int_0^{\pi} U^2 \cos^2 \alpha \frac{2\pi r^2 \sin \alpha d\alpha}{4\pi r^2} = \frac{U^2}{3}.$$

Здесь α — угол между **U** и **k**. Если на координационной сфере будет n атомов, то

$$\overline{U_{k_1}^2} = \int_0^{\pi}\int_0^{\pi} \ldots \int_0^{\pi} \left(\frac{1}{2}\right)^n (U \cos \alpha_2 + U \cos \alpha_2 + \ldots + U \cos \alpha_n)^2 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \ldots$$

$$\ldots \sin \alpha_n d\alpha_1 d\alpha_2 \ldots d\alpha_n = \frac{n}{3} U^2.$$

Инородные атомы, находящиеся на других координационных сферах, смещают атом на меньшую величину. Полагая $U = \frac{b}{r^2}$, найдем смещение атома под действием инородных атомов, находящихся на всех координационных сферах.

Если i-я координационная сфера содержит N_i атомов, то, очевидно, число инородных атомов на этой сфере равно

$$n_i = cN_i,$$

где c — концентрация. Вызванное этой координационной сферой смещение будет, очевидно, равно

$$\frac{\overline{U}_i^2}{3} cN_i,$$

а результирующее смещение

$$\overline{U}_k^2 = \sum_i \frac{\overline{U}_i^2}{3} cN_i = \frac{cb^2}{3} \int_{2R}^{\infty} \frac{n4\pi r^2 dr}{r^4} = 4\pi nc \frac{b^2}{6R},$$

где n — число атомов в единице объема, а R — радиус атома.

В соответствии с [7]

$$U_1 = \frac{2}{3}\Delta R = \frac{b}{(2R)^2},$$

откуда

$$b = \frac{8}{3} R^2 \Delta R.$$

Заменяя n на $\frac{N_0}{a^3}$, где N_0 — число атомов в элементарной ячейке, а a^3 — ее объем, получим для гранецентрированной ячейки

$$U_{\text{ст}} = \sqrt{\overline{U^2}} = 2{,}8\sqrt{c}\,\Delta R,$$

а для объемноцентрированной ячейки

$$U_{\text{ст}} = \sqrt{\overline{U^2}} = 2{,}7\sqrt{c}\,\Delta R.$$

Аналогичные результаты получены и в работе [9], однако с несколько другим числовым коэффициентом.

Расчет показывает, что показатель статических искажений кристаллической решетки $\alpha_{\text{ст}}$ растет прямо пропорционально концентрации твердого раствора (т. е. $U_{\text{ст}} \approx \sqrt{c}$). С увеличением концентрации должно наступать отклонение от этого закона, так как в этом случае уже нельзя считать положение инородных атомов на координационной сфере независимым.

В работах Г. В. Курдюмова и Н. Т. Травиной [10] показано наличие пропорциональности между α и c для сплавов Ni-Cr. Отклонение от пропорциональности при больших концентрациях наблюдается в сплаве Fe-Co [12]. Кроме того, расчет, основанный на упругой модели, требует пропорциональности между разностью атомных радиусов ΔR и величиной $U_{\text{ст}}$.

В таблице приведены значения $U_{\text{ст}}$, вычисленные из полученной формулы и определенные экспериментально. (Взяты лишь данные из работ

Значения статических смещений атомов $U_{\text{ст}}$ из положений равновесия, вычисленные по формуле и полученные экспериментально (взяты из [10, 11])

Элементы	R	Сплав	ΔR	C, %	$U_{\text{теор}}$	$U_{\text{эксп}}$
Ni	1,24	Ni-Cr	0,04	20	0,051	0,07 [10]
Cr	1,28	Ni-Cr		32	0,063	0,088 [10]
Al	1,43	Ni-Al	0,19	3,5	0,10	0,053 [10]
Ti	1,45	Ni-Ti	0,21	4	0,12	0,058 [10]
Au	1,44	Cu-Au	0,16	15	0,17	0, 11 [11]
Cu	1,27					

[10, 11], полученные при съемке на молибденовом излучении, как более точные.)

Таблица показывает, что, хотя по порядку величины U, вычисленные и измеренные, совпадают, однако параллелизма, как уже ранее отмечалось [1], между величинами U и ΔR не наблюдается. В случае сплавов Ni-Cr экспериментально измеренные значения U превышают вычисленные из упругой модели.

В сплавах Ni-Al и Ni-Ti, наоборот, экспериментально определенные средние статические смещения меньше вычисленных, что указывает на релаксацию статических искажений, возможно, связанную с возникновением областей, пересыщенных вторым компонентом, и с установлением дальнего порядка в этих областях. Наличие ближнего порядка, как нам кажется, также должно существенно изменить величину наблюдаемых средних квадратичных статических смещений.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Иверонова В. И., Труды Института кристаллографии АН СССР, вып. 10, 149 (1954).
2. Курдюмов Г. В., в сб. «Проблемы металловедения и физики металлов».— Изд. АН СССР, М.— Л., 1952.
3. Уманский Я. С. и Векслер В. Г., Sow. Phys., 7, 336 (1935).
4. Owen E. A., Williams R. W., Proc. Roy. Soc., A188, *1015*, 509 (1946).
5. Hall W. H., Williamson G. K., Proc. Phys. Soc., 64, 946 (1951).
6. Averbach B. L., Warren B. E., J. App. Phys., 20, 1066 (1949).
7. Пинес Б. Я., J. of Phys. USSR, 3, 309 (1940).
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Механика сплошных сред.— Гостехиздат, М.— Л., 1944.
9. Huang F., Proc. Roy. Soc., A190, 102 (1947).
10. Курдюмов Г. В., Травина Н. Т. ДАН СССР, 99, 77 (1954).
11. Coyle R. A., Gale B., Acta crystallogr., 8, 105 (1955).
12. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А., ДАН СССР, 99, 391 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

О. Н. ШИВРИН

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ СТАЛИ, ОБРАБОТАННОЙ ТОЧЕНИЕМ

Введение

Настоящая работа посвящена изучению структурных искажений, происходящих в поверхностных слоях металла, обработанного точением в режимах, наиболее близких к силовому методу.

Изучались процессы возникновения напряжений как I, так и II и III родов при переменных параметрах резания и процессы снятия этих напряжений при отпуске.

Такое наблюдение как за прямым, так и за обратным процессами представляется нам наиболее естественным для понимания физической сущности явлений, происходящих в поверхностных слоях металла, обработанного точением.

Материал и методика эксперимента

Исследованию подвергались образцы из сталей марок Ст. 2 и Ст. 40 в отожженном состоянии. Отжиг проводился в чугунных опилках при температуре 800—850° в течение 2 час; остывание вместе с печью длилось 36 час. Форма образцов — цилиндрическая, ϕ 25 и 50 мм; для исследования зависимости структурных изменений от глубины резания изготовлялись конические образцы, подобные описанным в [1].

Образцы протачивались на токарном станке 161 АМ; для данной серии образцов один из параметров резания (например, подача) выбирался переменным, а два других (скорость и глубина резания) оставались постоянными.

Условия, создаваемые на серии образцов, для контроля воспроизводились на одном образце, для чего контрольный образец, установленный в станке, делился на участки по 25—30 мм, причем каждый из участков этого образца подвергался обработке в условиях, соответствующих одному из образцов данной серии.

Применявшиеся резцы имели геометрию, разработанную В. А. Колесовым [2]; для точения Ст. 2 применялись резцы, армированные пластинками из стали Р9; для Ст. 40 — пластинками из твердого сплава Т15К6. Каждая серия образцов протачивалась при одной установке резца. Охлаждение не применялось.

Рентгенограммы с проточенных образцов снимались по методу обратной съемки в камере КРОС в кобальтовом излучении. Эталоном при измерении напряжений служила алюминиевая фольга толщиной в 40 μ (линия (331) Al служила одновременно и эталоном для определения интенсивности линии (310) железа).

Параллельно снимались рентгенограммы этих же образцов с фиксацией двух линий (310) и (220) железа. Таким образом, мы могли оценивать искажения III рода как методом независимого эталона, так и путем сравнения интенсивности двух линий. Кроме того, интенсивность линии (310)

железа оценивалась по отношению к интенсивности фона в месте образования линии.

Рентгенограммы фотометрировались на микрофотометре МФ-2 при широкой щели и дефокусировке оптики для уменьшения разброса точек фотометрической кривой.

Для устранения ошибок, возникающих при определении напряжений I и II рода вследствие значительной ширины интерференционных линий, а также при измерении площади, ограниченной фотометрической кривой, для определения напряжений III рода микрофотометрические кривые специально обрабатывались путем апроксимирования линии α-дублета равнобедренными треугольниками графическим сложением α_1- и α_2-линий.

Несложный расчет показывает, что сумма площадей обеих линий дублета равна площади такого треугольника, полуширина линии — четверти его основания, а вершина треугольника находится на расстоянии $^1/_3\delta$ от пика α_1 (δ — расстояние между пиками α_1 и α_2).

Можно показать, что апроксимация треугольниками ведет к не менее точным результатам, чем апроксимация кривыми вида $e^{-k^2x^2}$ или $\frac{1}{1+\gamma^2x^2}$; отсюда путем такого построения мы можем определить все нужные величины с необходимой точностью.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В интервале скоростей резания 3÷59 м мин$^{-1}$ при глубине резания 1 мм и подаче 0,5 мм об$^{-1}$ в поверхностном слое возникают растягивающие напряжения I рода величиной 30÷60 кг мм$^{-2}$. Закономерности в зависимости их от скорости резания не наблюдается. Остаточные напряжения II и III родов в этих условиях от скорости резания также не зависят.

Следует отметить значительную неоднородность напряженного состояния в различных точках одного и того же образца, которая часто больше возможных ошибок.

В отличие от скорости резания подача и глубина резания оказывают закономерное влияние на характер развития структурных искажений.

Для напряжений I рода при увеличении подачи характерно вначале быстрое, затем медленное, с выходом на участок стабилизации, возрастание значений до весьма большой величины. Установлено, что, кроме подачи, на величину и знак напряжений I рода значительное влияние оказывает глубина резания.

При малых глубинах резания и небольших подачах в поверхностном слое возникают сжимающие напряжения; при увеличении подачи (глубины резания) сжимающие напряжения, уменьшаясь по модулю, меняют знак и переходят в растягивающие.

При увеличении скорости резания критические значения подач и глубин резания, при которых происходит перемена знака напряжений, также увеличиваются.

Следует отметить, что сжимающие напряжения, положительно влияющие на дальнейшее поведение изделия, возникают и при сравнительно невысоких скоростях резания и при резцах с положительным передним углом (γ = 3÷5°), а не только при высоких скоростях резания и больших отрицательных углах.

Возникновение сжимающих напряжений I рода при малых глубинах резания и подачах обусловлено, повидимому, в основном механическим воздействием резца, аналогичным обжатию или обкатке. При бо́льших глубинах резания и подачах выделяется значительное количество тепла и тепловое воздействие превосходит механическое. Внутренние слои металла, остывая медленнее внешних, растягивают их, способствуя созданию в поверхностном слое растягивающих напряжений. Процесс развития

напряжений II рода протекает параллельно процессу развития напряжений I рода, но, в отличие от него, мало зависит от глубины резания.

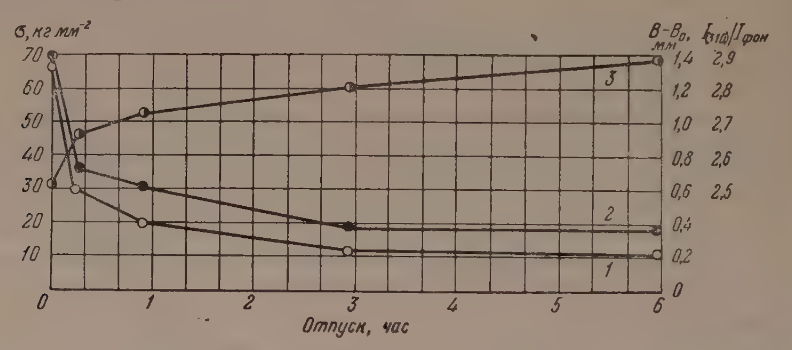
Уменьшение величины напряжений II рода при больших подачах легко объяснить частичным их снятием за счет выделяющегося при резании тепла.

Таким же образом конкурирующее действие теплового и механического факторов обусловливает вначале быстрое, а затем медленное развитие напряжений III рода.

Аналогично описанным опытам со сталью марки Ст. 2 были проделаны опыты со сталью марки Ст. 40 при более высоких (до 118 м мин$^{-1}$) скоростях резания. Результаты качественно совпадают с описанными. Правда, при больших скоростях резания напряжения II и III родов не достигают таких высоких значений, как в Ст. 2, и раньше стабилизуются.

Значительный интерес для понимания процессов упрочнения и разупрочнения поверхностного слоя представляло изучение процесса снятия напряжений при сравнительно невысоких температурах. С этой целью проточенные образцы из Ст. 2 подвергались ступенчатому отжигу при температурах 100÷400° с последующим снятием рентгенограмм.

При температурах отпуска ниже 200°, даже при значительных (до 36 час) выдержках, не обнаруживается изменений в характере структурных искажений. При температуре отпуска 200° наблюдается частичное снятие лишь напряжений I рода. Заметное снятие напряжений II и III родов наблюдается лишь при отпуске при 300° (после 10-часового отпуска — около 30 % напряжений). Напряжения I рода, как установлено, обладают значительной термической устойчивостью.



Снятие искажений в стали марки Ст. 2 при 400°: *1* — напряжения I рода, *2* — разность полуширин деформированного (B) и недеформированного (B_0) металла, *3* — относительная интенсивность линии (310)

Аналогичная картина наблюдалась и при более высоких температурах. Так, например, при 400° (см. рисунок) приблизительно половина величины напряжений снимается в течение первых 15 мин, при дальнейшем отпуске процесс снятия замедляется. После 3-часового отпуска напряжения I и II рода уже более не снимаются, однако продолжается, хотя и медленное, снятие напряжений III рода. Характерен параллельный ход процессов снятия напряжений I и II рода и их одинаковая термическая стойкость.

Указанные факты, не укладывающиеся в общепринятую схему возникновения и снятия напряжений, можно объяснить особым характером напряженного состояния в тонком поверхностном слое.

Мы считаем, что общепринятое определение напряжений I рода, как напряжений, уравновешивающихся в значительных объемах, вряд ли справедливо по отношению к тонким поверхностным слоям, состоящим по глубине из небольшого числа кристаллитов. В тонких поверхностных слоях характер напряжений I рода, повидимому, таков, что их правильнее считать ориентированными напряжениями II рода, ибо и те и другие измеряются одной и той же величиной $\Delta d/d$.

Можно предположить, что, наряду с беспорядочным изменением параметра $\Delta d/d$, обусловливающим появление собственно напряжений II рода, в результате некоего ориентированного воздействия (каковым может быть, например, воздействие наравномерно остывающих слоев) появляется преимущественное изменение параметра одного знака, вызывающее в конечном счете смещение линий на рентгенограмме, которое мы относим за счет напряжений I рода в классическом смысле.

Карело-Финский гос. университет

Цитированная литература

1. «Свойства металлических поверхностей», сборник переводов под ред. Дьяченко, стр. 51.— ИЛ, М., 1954.
2. Гуськов В. С., Режимы резания при точении силовым методом.— Машгиз, Киев, 1954.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ

УТОЧНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ТРИАМИНОДИРОДАНО-НИКЕЛЯ (II) И ТЕТРАХЛОРОКОБАЛЬТОАТА ЦЕЗИЯ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО СИНТЕЗА ФУРЬЕ НА ЭЛЕКТРОННОЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАШИНЕ

1. Определение межатомных расстояний и валентных углов представляют собой не менее важную физико-химическую задачу, чем установление общего мотива взаимного расположения атомов; по расстояниям между атомами можно судить о характере химических связей, о кратности связей, их равноценности или неравноценности, о силе взаимного влияния атомов, о наличии и особенностях стерических препятствий и т. д.

Само собой разумеется, что суждение о таких тонких химических вопросах возможно только при условии достаточной точности исходных экспериментальных данных. К сожалению, положение в этом отношении мало утешительно. Не говоря уже о практических трудностях прецизионного определения интегральной интенсивности, само пользование формулами кинематической теории интенсивности является не вполне законным и приводит к погрешности, значение которой трудно оценить (но не следует и преувеличивать).

Тем не менее, опыт показывает, что точность в расстояниях порядка 0,01—0,02 Å является вполне реальной и суждение о химических особенностях взаимодействия атомов, связанных с изменением расстояний, превышающим 0,03—0,05 Å, вполне возможным.

2. В современном структурном анализе существует два подхода к задаче уточнения координат атомов по рентгеновским данным. Первый из них основан на анализе распределения электронной плотности или различного рода производных функций от электронной плотности, полученных путем суммирования соответствующих рядов Фурье. К числу главных вариантов этого подхода относятся:

1) обычный метод электронной плотности (метод «F-ряда» [1]),

2) метод «дифференциального синтеза» (метод «D-ряда» [2]),

3) метод «нулевого синтеза» или «разностного синтеза» (метод «R-ряда» [3]).

Второй подход основан на идее максимального приближения значений структурных амплитуд $F\,(hkl)$, рассчитанных по координатам атомов и атомным амплитудам, к значениям структурных амплитуд $F_э\,(hkl)$, найденным из интенсивности отражений.

Основным методом, применяемым здесь, является метод наименьших квадратов [4]. Своеобразная методика «steepest descent», предложенная Бусом [5], после уточнения Ванда [6] и усовершенствования Кураши [7] оказалась лишь частным случаем применения общих формул метода наименьших квадратов.

Общим требованием этого метода является минимализация функции типа

$$\Phi = \sum_{hkl} w_{hkl}\,[F_э\,(hkl) - F_р\,(hkl)]^2,$$

где w_{hkl} — весовые коэффициенты отдельных отражений, зависящие от степени достоверности измерения их интенсивности.

Структурные амплитуды $F_р(hkl)$ определяются через атомные амплитуды $f_j(hkl)$. Так как последние берутся из теоретических расчетов для изолированных (сферически симметричных) атомов, то априори можно утверждать, что весь этот подход является менее объективным, чем первый — на основе распределения электронной плотности по ячейке.

Сопоставляя метод электронной плотности (и его разновидности), с одной стороны, и метод сближения значений $F_э(hkl)$ и $F_р(hkl)$, с другой, некоторые авторы [8—10] отмечали, что оба подхода должны давать одинаковые результаты при условии, что весовые коэффициенты w_{hkl}, с которыми берутся отдельные амплитуды в методе наименьших квадратов, будут обратно пропорциональны $f_j(hkl)$. Это условие рассматривалось как свидетельство близости результатов, даваемых разными методами. В действительности же требование $w_{hkl} \cdot f_j(hkl) = \text{const}$ является свидетельством принципиального различия методов. Нет никаких оснований считать достоверность наших оценок структурных амплитуд, а следовательно, и весовые коэффициенты w_{hkl}, обратно пропорциональной $f_j(hkl)$. Наоборот, разные методы необходимо сравнивать в одинаковых условиях, т. е. полагая в методе наименьших квадратов $w_{hkl} = \text{const}$, как это предполагается при расчете электронной плотности. Поскольку $f_j(hkl) \neq \text{const}$, методы обязаны приводить к разным результатам. Лишь при переходе к точечным атомам $f_j(hkl) = Z_j = \text{const}$, и результаты уточнения обоими методами должны в принципе совпадать.

Таким образом, истинный смысл соотношений $w_{hkl}\ f_j(hkl) = \text{const}$ заключается в том, что только при переходе к нормированным или единичным структурным аплитудам (и, следовательно, точечным атомам) оба подхода к решению задачи становятся адекватными. Отметим также, что результаты их должны в общем совпадать с результатами распределения плотности, построенного на основе прямого метода статистических равенств [11], примененного для установления знаков всех отражений.

3. Обычный метод F-ряда сводится к последовательному решению двух расчетных задач: 1) вычислению распределения электронной плотности вблизи максимумов и 2) нахождению положения самих максимумов либо из обычных условий, определяющих экстремальное значение функции, либо путем подразделения каждого максимума на значительно более мелкие участки и выявления точки, имеющей наибольшее значение плотности. В первом случае результат в принципе зависит от принятой интерполяционной формулы.

Наилучшей, повидимому, является методика, основанная на принципе наименьших квадратов, предложенная А. И. Китайгородским, Ю. Т. Стручковым и Т. Л. Хоцяновой [12].

Расчет требует ряда последовательных приближений вследствие изменения знаков структурных амплитуд части отражений (изменение начальных фаз в общем случае) при уточнении координат атомов.

Практически не вносит никаких искажений в получаемые результаты то обстоятельство, что при расчете знаков структурных амплитуд в случае центросимметричной структуры используется формула

$$F(hkl) = 2\sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos 2\pi \left(h\frac{x_j}{a} + k\frac{y_j}{b} + l\frac{z_j}{c}\right),$$

в которую входят значения атомных факторов, полученные не из данного эксперимента и притом в предположении сферической симметрии атомов. Опыт показывает, что при переходе от приближенных значений $f_j = \hat{f} Z_j$ ($\hat{f}$ — единичная атомная амплитуда, Z_j — атомный номер j-го атома), предполагающих «подобие» атомных кривых, к более точным индивидуальным f_j, знаки структурных амплитуд изменяются сравнительно редко. Еще

менее вероятным является изменение знаков вследствие неточности наших знаний об индивидуальных f_j и, в частности, вследствие пренебрежения анизотропией атомных амплитуд и тепловых колебаний атомов.

В нецентросимметричных структурах результат уточнения значительно менее объективен, так как допущение об изотропности атомных факторов сказывается на начальных фазах всех отражений и, следовательно, входит в окончательные результаты.

На заключительной стадии уточнения координат необходимо брать поправку на обрыв ряда Фурье. Метод Буса [13], основанный на оценке смещения максимума в «теоретическом» ряде Фурье, предполагает лишь равенство наклона волн обрыва в точке максимума в «теоретическом» и «экспериментальном» рядах, но не полное совпадение самих волн обрыва. Следовательно, и здесь неточность наших знаний атомных факторов сказывается мало. Метод Буса безусловно следует применять при изучении структур с тяжелыми атомами, где волны обрыва в районе легких атомов зависят от расположения тяжелых атомов, фиксируемых с большой точностью. Метод, по всей вероятности, применим и к структурам с легкими атомами, хотя получаемые в этом случае поправки будут, как правило, лежать недалеко от границ точности определения координат.

4. Метод дифференциального синтеза представляет собой более прямой подход к задаче нахождения координат максимумов. Он исходит непосредственно из требования экстремума:

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = 0, \qquad \frac{\partial \rho}{\partial y} = 0, \qquad \frac{\partial \rho}{\partial z} = 0,$$

и в соответствии с этим преобразует исходные расчетные формулы.

Имея в виду, что электронная плотность дается известным рядом Фурье, после дифференцирования получаем три условия типа

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = -\frac{2\pi}{Va} \sum_{hkl} h\,|F(hkl)|\,\sin\left[2\pi\left(h\frac{x_m}{a} + k\frac{y_m}{b} + l\frac{z_m}{c}\right) - \alpha(hkl)\right] = 0,$$

где x_m, y_m, z_m — координаты максимума, V — объем элементарной ячейки кристалла.

Далее, однако, возникают затруднения: во-первых, необходимо убедится, что во всех трех уравнениях рассматриваются координаты одного и того же атома; во-вторых, требуется извлечь неизвестные из-под знака тригонометрической функции.

Задача легко решается, если воспользоваться разложением производной $\frac{\partial \rho}{\partial x}$ в ряд Тейлора вокруг точки, отвечающей исходным координатам какого-либо атома. Тогда

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_0 + \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}(x - x_0) + \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y}(y - y_0) + \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z}(z - z_0) + \ldots$$

Полагая $\frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$ и пренебрегая степенями $x - x_0$, $y - y_0$, $z - z_0$ выше первой, получаем систему линейных уравнений для поправок δx, δy, δz:

$$\begin{aligned} A_{hh}\delta x + A_{hk}\delta y + A_{hl}\delta z + A_h &= 0,\\ A_{hk}\delta x + A_{kk}\delta y + A_{kl}\delta z + A_k &= 0,\\ A_{hl}\delta x + A_{kl}\delta y + A_{ll}\delta z + A_l &= 0, \end{aligned}$$

где

$$A_h = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_0 = -\frac{2\pi}{Va} \sum_{hkl} h\,|F_э(hkl)|\sin\left[2\pi\left(h\frac{x_0}{a} + k\frac{y_0}{b} + l\frac{z_0}{c}\right) - \alpha(hkl)\right],$$

$$A_{hh}=\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}\right)_0=-\frac{4\pi^2}{Va^2}\sum_{hkl}h^2\,|\,F_э(hkl)\,|\cos\left[2\pi\left(h\frac{x_0}{a}+k\frac{y_0}{b}+l\frac{z_0}{c}\right)-\alpha(hkl)\right],$$

$$A_{hk}=\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial x\partial y}\right)_0=-\frac{4\pi^2}{Vab}\sum_{hkl}hk\,|\,F_э(hkl)\,|\cos\left[2\pi\left(h\frac{x_0}{a}+k\frac{y_0}{b}+l\frac{z_0}{c}\right)-\alpha(hkl)\right]$$

. . . .

Присутствие смешанных производных в этих уравнениях означает, что в процессе уточнения не вводятся допущения о сферической симметрии атомов. Последовательные уточнения необходимы не только для учета изменений знаков отдельных амплитуд, но и для ликвидации погрешности, возникающей вследствие пренебрежения в ряде Тейлора членами разложения высших порядков.

В целом метод «D-ряда» отличается от метода «F-ряда» лишь порядком проведения математических действий: вместо проведения расчета в две стадии производится непосредственное преобразование формул, а затем уже практическое вычисление координат.

Применение дифференциального синтеза допустимо точно на той же стадии анализа структуры, что и обычного метода электронной плотности, используемого для уточнения координат, а результаты уточнения принципиально не могут быть различны.

5. На заключительной стадии уточнения берется поправка на обрыв ряда. Если эту поправку вводить не на заключительной стадии, а на каждой стадии уточнения, то это будет равносильно видоизменению данной выше системы уравнений:

$$\begin{aligned}A_{hh}\delta x+A_{hk}\delta y+A_{hl}\,\Delta z+(A_h-C_h)=0,\\ A_{hk}\delta x+A_{kk}\delta y+A_{kl}\,\Delta z+(A_k-C_k)=0,\\ A_{hl}\,\delta x+A_{kl}\,\delta y+A_{ll}\,\Delta z+(A_l-C_l)=0,\end{aligned}$$

где

$$A_h-C_h=-\frac{2\pi}{Va}\sum_{hkl}h\,[\,|\,F_э(hkl)\,|-|\,F_р(hkl)\,|\,]\times$$
$$\times\sin\left[2\pi\left(h\frac{x_0}{a}+k\frac{y_0}{b}+l\frac{z_0}{c}\right)-\alpha(hkl)\right],$$

С другой стороны, ту же систему уравнений для поправок к координатам можно получить, исходя из метода разностного синтеза, что свидетельствует об адекватности методов D-ряда и R-ряда.

Таким образом, методы уточнения координат — F-ряд, D-ряд и R-ряд — эквивалентны друг другу и имеют принципиальное отличие от метода наименьших квадратов и его разновидностей.

6. Метод дифференциального синтеза наиболее удобен практически по сравнению с двумя другими адекватными ему методами. Он наиболее приспособлен для автоматизации всего процесса последовательных уточнений. Давая непосредственно координаты максимумов (без необходимости проведения интерполяционных расчетов), он позволяет производить автоматическую передачу результатов в программу расчета знаков структурных амплитуд; последние же в свою очередь могут быть переданы модулям $|\,F_э(hkl)\,|$ и, следовательно, включены в следующий цикл уточнений координат. Поэтому метод дифференциального синтеза является наиболее экономным при постановке вычислений на быстродействующих (электронных или безламповых магнитных) машинах, безразлично — специализированных или универсальных.

На специализированных машинах требуется осуществить соответствующие коммуникации, соединяющие в одно целое блоки, предназначенные для решения частных задач, на универсальной — необходимо лишь

задать соответствующие программы вычислений. Метод дифференциального синтеза значительно укорачивает машинное время вычислений по сравнению с другими приемами расчета, например по сравнению с методом нахождения максимумов путем подразделения каждого пика на более мелкие части и выявления в нем наивысшей точки.

Полная автоматизация процесса последовательных уточнений координат была осуществлена на универсальной быстродействующей электронной счетной машине БЭСМ Н. П. Трифоновым (Московский гос. университет) по заданию Лаборатории кристаллохимии ИОНХ АН СССР (см. М. А. Порай-Кошиц [14]).

Сочетание электронной машины с методикой дифференциального синтеза резко сокращает время вычислений. Оно уменьшается не только за счет быстроты проведения отдельных математических операций, свойственной электронной машине, а также вследствие уничтожения ряда промежуточных операций.

В частности: 1) устраняется необходимость отпечатывания на бумагу вычисленных структурных амплитуд и полного распределения электронной плотности, 2) отпадает необходимость проведения интерполяционных расчетов по определению координат максимумов, которые технически трудно осуществить на машине, 3) в связи с этим устраняются значительные потери времени, связанные с передачей материалаиз вычислительного центра на обработку в структурную лабораторию после каждого цикла уточнения.

Н. П. Трифоновым были составлены программы вычислений как для двухмерного, так и для трехмерного случаев. Программа двухмерного расчета была применена при уточнении параметров структуры триаминодиродано-никеля ($Ni(NH_3)_3(NCS)_2$), программа трехмерного расчета — при уточнении координат атомов в структуре тетрахлорокобальтоата цезия (Cs_2CoCl_4). Машинное время на один цикл уточнения в двухмерном случае оказалось равным 5 мин, в трехмерном — 30 мин.

7. Кристаллы триаминодиродано-никеля $(Ni(NH_3)_3(NCS)_2$ принадлежат к пространственной группе $D_{2h}^{16} = Pbnm$. В элементарной ячейке с ребрами $a = 10{,}7 \pm 0{,}05$, $b = 10{,}2 \pm 0{,}05$, $c = 7{,}6 \pm 0{,}05$ kX находятся четыре формульные единицы. Большинство атомов, в том числе атомы никеля и атомы серы S_I и S_{II}, занимают частные четырехкратные позиции в плоскостях симметрии m.

В первоначальном варианте строения кристаллов, полученном нами в результате анализа проекций (001) межатомной функции, предполагалось существование комплексных катионов $[Ni(NH_3)_3NCS]^+$ и анионов NCS^-. Интерпретация максимумов проекции электронной плотности показана на рис. 1, изображающем проекцию первого приближения.

На этой проекции наиболее мощные максимумы, обусловленные, несомненно, атомами Ni, окружены четырьмя другими (расположенными приблизительно в вершинах квадрата), из которых один, более сильный, соответствует атому серы, остальные три приписывались группам NH_3; второй сильный максимум, находящийся в стороне от Ni, рассматривался как атом серы аниона NCS^-.

Проведенное нами дальнейшее исследование показало, однако, что такая трактовка является неправильной. В действительности из четырех максимумов, окружающих Ni, один принадлежит атому серы S, два — атомам азота роданидных групп N_I и N_{II} и лишь один — группе NH_3 (рис. 2).

Таким образом, вторая роданидная группа $(NCS)_{II}$ примыкает к Ni своим азотным «концом», а первая $(NCS)_I$ служит мостиком, соединяющим два соседних атома никеля. Недостающие две группы NH_3 располагаются, очевидно, ниже и выше плоскости симметрии, дополняя координацию атомов никеля до октаэдрической. На этой стадии анализа структуру можно было описать как цепочечную, состоящую из связанных общими рода-

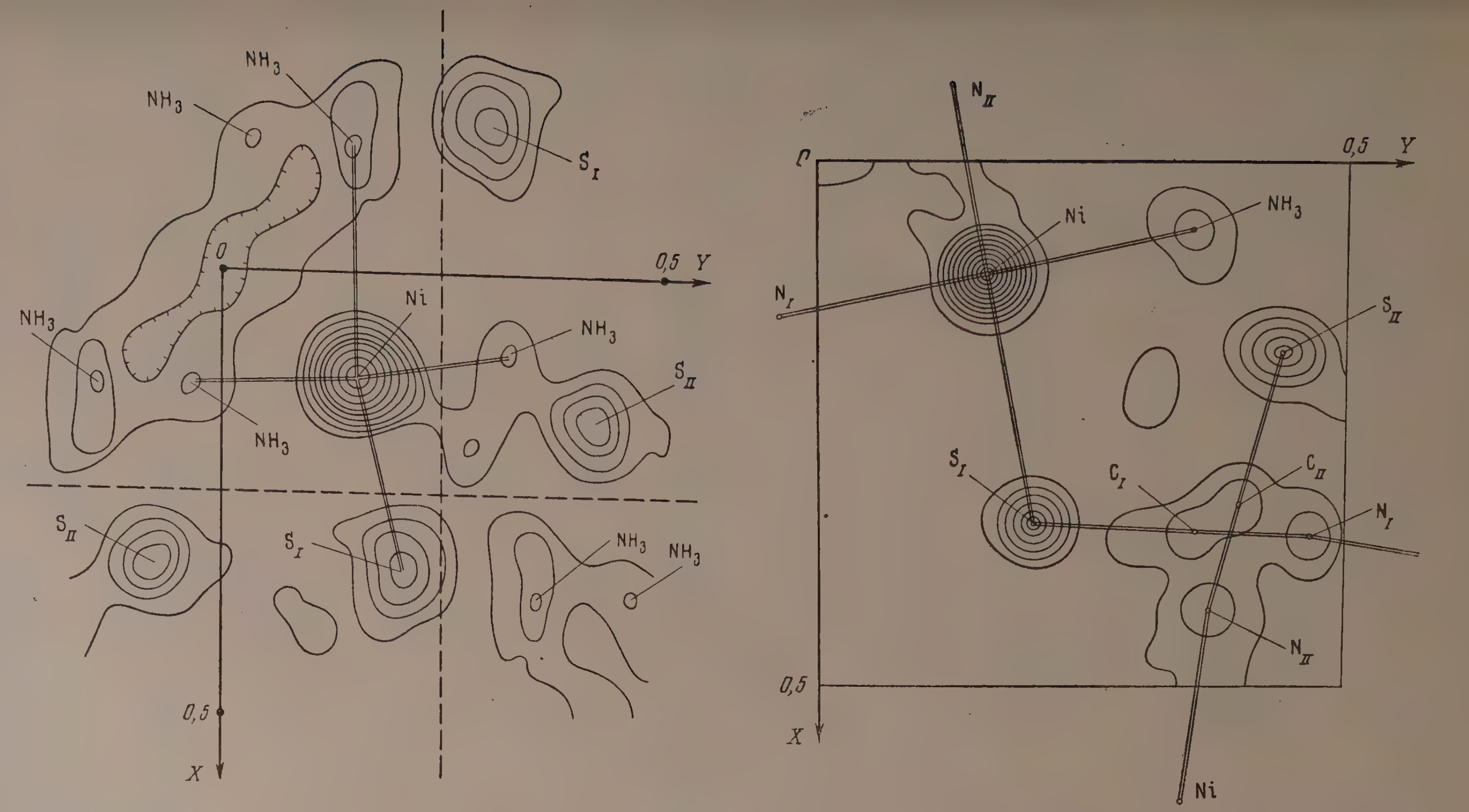


Рис. 1. Проекция электронной плотности первого приближения на плоскость (001̄) для триаминодиродано-никеля

Рис. 2. Проекция электронной плотности четвертого приближения для того же соединения на плоскость (001̄)

нидными группами $(NCS)_I$ октаэдрических комплексов транс-транс-цис $[Ni(NH_3)_3(NCS)_2]^-$. Такая трактовка подтверждалась существенным «очищением» картины проекции в процессе последовательных уточнений (рис. 2), распределением плотности в проекциях межатомной функции на другие координатные плоскости и результатами расчета «взвешенных» проекций $hk1$ и $hk2$ (рис. 3 и 4).

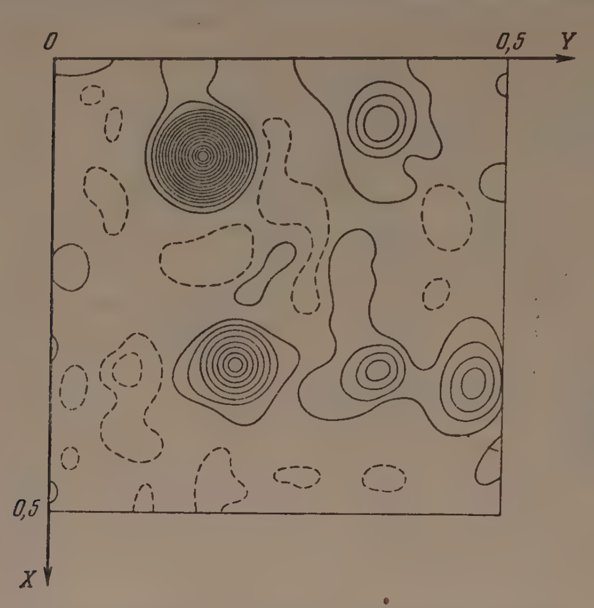


Рис. 3. Взвешенная проекция σ (hk 1) для того же соединения

При уточнении координат атомов, проведенном в отношении проекции (001) методом дифференциального синтеза на электронной вычислительной машине, пришлось провести восемь циклов уточнения, занявших в общем 40 мин машинного времени (число независимых отражений $hk0$ равно 250; плоская группа симметрии pgg).

В первых четырех циклах координаты атомов C_I и C_{II}, дающих частично накладывающиеся максимумы, не уточнялись (брались фиксированными), на последующих были введены в общий процесс уточнения.

В результате уточнения были получены следующие расстояния:

$Ni—S_I = 2{,}52$ kX $(2{,}5_0)$,
$Ni—N_I = 2{,}02$ kX $(2{,}1_5)$,
$Ni—N_{II} = 1{,}98$ kX $(2{,}0_0)$,
$Ni—NH_{3I} = 2{,}02$ kX $(2{,}0_0)$.

В скобках указаны расстояния, полученные до уточнения — на основании проекции электронной плотности, изображенной на рис. 2.

Расстояние $Ni — NH_3$, по данным проекций на плоскости (100) и (010), равно 2,05 kX (с точностью ± 0,05 kX).

Рис. 4. Взвешенная проекция σ (hk 2) для того же соединения

Таким образом, все расстояния $Ni—N$ и $Ni—NH_3$ соответствуют преобладающе ковалентным связям, а расстояние Ni — S — чисто ионному взаимодействию.

Следовательно, цепочечное строение можно рассматривать лишь как формальное описание общего атомного мотива структуры. По существу

же кристалл построен из изолированных пятикоординационных комплексных молекул $Ni(NH_3)_3(NCS)_2$.

Координационный многогранник никеля имеет форму тетрагональной пирамиды; комплексы являются полярными: положительный полюс диполя находится на атоме никеля — в середине основания пирамиды. К основанию каждого комплекса примыкает атом серы одной из двух роданидных групп соседней молекулы, дополняя тем самым координационное число никеля до шести.

Следует отметить, что такая пирамидальная форма комплексов встречается в кристаллохимии комплексных соединений сравнительно редко.

Некоторые химические следствия, вытекающие из такого строения соединения в твердом состоянии, были рассмотрены автором в другом месте [15].

8. Кристаллы тетрахлорокобальтоата цезия (Cs_2CoCl_4) принадлежат к пространственной группе $D_h^{16} = Pnam$. Размеры ячейки $a = 9{,}737 \pm 0{,}0005$ Å, $b = 12{,}472 \pm 0{,}001$ Å, $c = 7{,}392 \pm 0{,}003$ Å (исходя из K_{α_1}-Co$=1{,}78892$; K_{α_1}-Fe$=1{,}93547$ Å), на ячейку приходятся четыре формульные единицы; структурный тип—K_2SO_4. Атомы Cs_I, Cs_{II}, Co, Cl_I и Cl_{II} занимают четырехкратные позиции в плоскостях симметрии m, атомы Cl_{III}—общую восьмикратную позицию. Детальное описание структурного исследования было опубликовано ранее [16].

Первоначально координаты атомов были определены по проекциям электронной плотности (001) и (100) и комбинациям взвешенных проекций $hk1$ и $hk2$.

Усредненные по этим данным значения координат были приняты в качестве исходных в процессе уточнения методом дифференциального синтеза, примененного к трехмерному распределению электронной плотности. Естественно, что уточнение не могло дать значительных изменений координат, а процесс уточнения оказался коротким. Всего потребовалось произвести три цикла уточнения, занявших 1,5 часа машинного времени, причем последний из них по существу был излишним. Межатомные расстояния Co — Cl в результате уточнения несколько увеличились и оказались все равными друг другу:

$$\text{Co—Cl}_\text{I} = 2{,}26_1 \text{ Å (вместо 2,22 Å)},$$
$$\text{Co—Cl}_\text{II} = 2{,}26_0 \text{ Å (вместо 2,25 Å)},$$
$$\text{Co—Cl}_\text{III} = 2{,}26_0 \text{ Å (вместо 2,23 Å)}.$$

Связи Co — Cl, судя по расстоянию между атомами, являются преобладающе ковалентными. Форма тетраэдра $[CoCl_4]^{--}$ осталась несколько искаженной:

$$\angle \text{Cl}_\text{I}\text{—Co—Cl}_\text{II} = 116°20' \text{ (вместо 117°)},$$
$$\angle \text{Cl}_\text{I}\text{—Co—Cl}_\text{III} = 109°20' \text{ (вместо 109°)},$$
$$\angle \text{Cl}_\text{II}\text{—Co—Cl}_\text{III} = 107°20' \text{ (вместо 107°30')},$$
$$\angle \text{Cl}_\text{III}\text{—Co—Cl}_\text{III} = 108°50' \text{ (вместо 107°)}.$$

Расстояния Cl^-—Cs^+ изменялись незначительно.

9. Вероятная погрешность в определении координат атомов в ортогональной структуре при сферической симметрии атомов определяется общим соотношением

$$\varepsilon(x_j) = \frac{\varepsilon\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)_j}{\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}\right)_j},$$

где $\varepsilon\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)_j$ — значение вероятной погрешности в производной $\frac{\partial\rho}{\partial x}$, а $\left(\frac{\partial^2\rho}{\partial x^2}\right)_j$ — значение второй производной.

Обе величины берутся в точке, отвечающей максимуму плотности j-го атома.

Различие в погрешности $\varepsilon(x)$ для отдельных атомов определяется как различием в знаменателе (в форме максимумов), так и разницей в значении числителей (т. е. погрешности $\varepsilon\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)$ в разных точках ячейки).

При практических расчетах погрешностей этим вторым различием обычно пренебрегают, заменяя «волну ошибок» $\varepsilon\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)$ средним значением $\overline{\varepsilon\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)}$, равным

$$\overline{\varepsilon\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)}=\frac{2\pi}{Va}\left\{\sum_{hkl}^{HKL}h^2\varepsilon[\varepsilon(F)]^2+\sum_{HKL}^{\infty}h^2\,|\,F_p(hkl)\,|^2\right\}^{1/2},$$

где через H, K, L обозначены максимальные значения индексов h, k, l отражений, видимых на рентгенограммах.

Далее возникает вопрос об оценке величины вероятной погрешности в значениях структурных амплитуд $\varepsilon(F)$.

Подстановка разностей $|F_э(hkl)|-|F_р(hkl)|$ вместо $\varepsilon(F)$ приводит к (несколько видоизмененной) формуле Крюикшанка [17]:

$$\overline{\varepsilon\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)}=\frac{2\pi}{Va}\left\{\sum_{hkl}^{HKL}h^2\,[\,|\,F_э(hkl)\,|-|\,F_р(hkl)\,|\,]^2+\sum_{HKL}^{\infty}h^2\,|\,F_р(hkl)\,|^2\right\}^{1/2}.$$

Вычисление по этой формуле является достаточно кропотливым. Однако при включении его в программу действий универсальной машины (что не представляет никаких затруднений) дополнительное машинное время расчета исчисляется лишь секундами.

Более грубую оценку вероятных погрешностей дает замена $\varepsilon(F)$ на $\Phi\,|\,F_э(hkl)\,|$, где Φ — среднее значение относительной погрешности, в качестве которого обычно берется стандартный «фактор сходимости» структуры:

$$\Phi=\frac{\sum\limits_{hkl}[\,|F_э(hkl)\,|-|\,F_р(hkl)|\,]}{\sum\limits_{hkl}|\,F_э(hkl)\,|}.$$

В этом случае формула усредненной вероятной погрешности в производной приобретает вид

$$\overline{\varepsilon\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}\right)}=\frac{2\pi}{Va}\left\{\Phi^2\sum_{hkl}^{HKL}h^2\,|\,F_э(hkl)\,|^2+\sum_{HKL}^{\infty}h^2\,|\,F_р(hkl)\,|^2\right\}^{1/2}.$$

Последнее соотношение является переходным к упрощенным формулам, связанным с введением различного рода апроксимационных функций (Бус [18], Китайгородский [19], Вайнштейн [20]), причем суммирование по hkl заменяется интегрированием по обратному пространству.

Для практических целей наиболее удобны формулы Вайнштейна, в которых эмпирическая зависимость вводится уже после интегрирования. Преимуществом формул Вайнштейна является то, что они учитывают различие в характере функций атомного рассеяния разных атомов (не вводят допущения о «подобии» кривых атомного рассеяния).

Общая формула погрешности в координате x на основе формул Вайнштейна может быть представлена в виде

$$\varepsilon(x) = \varkappa \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot \frac{\left\{\sum_{j=1}^{N} Z_j^{\alpha_1}\right\}}{Z_0^{\alpha_2}} \{\Phi^2 q_1 + q_2\}^{1/2},$$

где V — объем элементарной ячейки (площадь проекции — в двухмерном случае), Z_0 — атомный номер атома, погрешность в координатах которого оценивается; $\varkappa$, α_1, α_2, q_1 и q_2 — численные коэффициенты, причем $\varkappa = \frac{\sqrt{k_1}}{k_2}$, $q_1 = p_1 / p_2^2$, $q_2 = \frac{1 - p_1}{p_2^2}$ — (значения $\alpha_1, \alpha_2, k_1, k_2, p_1$ и p_2 — табулированы в работе Вайнштейна [20]).

При применении этой формулы следует различать три случая:

1) обрыв ряда значителен и поправка на обрыв не произведена;

2) ряд оборван, но при уточнении координат сделана поправка на смещения максимумов, связанные с обрывом ряда; в этом случае $p_1 = 1$ и, следовательно,

$$q_1 = \frac{1}{p_2^2}, \quad q_2 = 0,$$

а общая формула для погрешности принимает вид

$$\varepsilon(x) = \varkappa \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot \frac{\left\{\sum_{j=1}^{N} Z_j^{\alpha_1}\right\}^{1/2}}{Z_0^{\alpha_2}} \cdot \frac{\Phi}{p_2};$$

3) ряд сходится настолько, что обрыва практически нет:

$$\varepsilon(x) = \varkappa \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot \frac{\left\{\sum_{j=1}^{N} Z_j^{\alpha_1}\right\}^{1/2}}{Z_0^{\alpha_2}} \Phi.$$

10. Для оценки вероятной погрешности в координатах атомов в двух рассматриваемых структурах использовалась как формула Крюикшанка, так и формула Вайнштейна. Вычисления по формуле Крюикшанка производились на машине. При вычислении по формуле Вайнштейна было положено $(\sin\vartheta / \lambda)_{max} = 1$; $B = 2$ — в соответствии с имевшимся экспериментальным материалом. Поправка на обрыв не учитывалась.

Для структуры $Ni(NH_3)_3(NCS)_2$ (проекция) было получено:

по Крюикшанку	по Вайнштейну
$\varepsilon(x)_{Ni} = 0{,}005$ kX	$\varepsilon(x)_{Ni} = 0{,}003$ kX
$\varepsilon(x)_{S} = 0{,}010$	$\varepsilon(x)_{S} = 0{,}006$
$\varepsilon(x)_{NH_3} = 0{,}020$	$\varepsilon(x)_{NH_3} = 0{,}015$
$\varepsilon(x)_{N} = 0{,}035$	$\varepsilon(x)_{N} = 0{,}020$
$\varepsilon(Ni-S) = 0{,}011$	$\varepsilon(Ni-S) = 0{,}007$
$\varepsilon(Ni-NH_3) = 0{,}020$	$\varepsilon(Ni-NH_3) = 0{,}016$
$\varepsilon(Ni-N) = 0{,}035$	$\varepsilon(Ni-N) = 0{,}020$

Для структуры Cs_2CoCl_4 (трехмерное распределение):

по Крюикшанку	по Вайнштейну
$\varepsilon(x)_{Cs} = 0{,}002$ kX	$\varepsilon(x)_{Cs} = 0{,}0008$ kX
$\varepsilon(x)_{Co} = 0{,}005$	$\varepsilon(x)_{Co} = 0{,}002$
$\varepsilon(x)_{Cl} = 0{,}09$	$\varepsilon(x)_{Cl} = 0{,}0036$
$\varepsilon(Co-Cl) = 0{,}01$	$\varepsilon(Co-Cl) = 0{,}004$

Расхождение между оценками погрешности довольно значительное, особенно в трехмерном случае. Причины его не ясны. Имеющийся опыт структурных исследований заставляет думать, что значения погрешности, полученные по формулам Вайнштейна, являются несколько преуменьшенными.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Bragg W. L., Phil. Trans., **215**, 253 (1915); Proc. Roy. Soc., **A 123**, 538 (1929).
2. Booth A. D., Trans. Faraday Soc., **42**, 444 (1946).
3. Booth A. D., Nature, **161**, 765 (1948); Cochran W., Acta crystallogr., **4**, 81 (1951).
4. Hughes E. W., J. Am. Chem. Soc., **63**, 1737 (1941).
5. Booth A. D., Nature, **160**, 196 (1947); Proc. Roy. Soc. L., **A 197**, 336 (1949).
6. Vand V., Nature, **161**, 600 (1948).
7. Quaraschi H., Acta crystallogr., **2**, 404 (1949).
8. Cochran W., Acta crystallogr., **1**, 138 (1948).
9. Booth A. D., Nature, **161**, 765 (1948).
10. Cruickshank D. W., Acta crystallogr., **3**, 10 (1950).
11. Zachariasen W. H., Acta crystallogr., **5**, 68 (1952)
12. Китайгородский А. И., Стручков Ю. Т., Хоцянова Т. Л., ЖФХ, **27**, 1490 (1953).
13. Booth A. D., **156**, 61 (1945).
14. Порай-Кошиц М. А., Кристаллография, **1**, 248 (1956).
15. Порай-Кошиц М. А., Труды Института кристаллографии АН СССР, вып. 10, 117 (1954).
16. Порай-Кошиц М. А., Кристаллография, **1**, 291 (1956).
17. Cruickshank D. W., Acta crystallogr., **2**, 65, 154 (1949).
18. Booth A. D., Proc. Roy. Soc., **A 188**, 77 (1946).
19. Китайгородский А. И., ЖТФ, **17**, 1003, 1947; Рентгеноструктурный анализ, стр. 512.— ГТТИ, М.— Л., 1950.
20. Вайнштейн Б. К., ЖЭТФ, **27**, 44 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. И. КАСАТОЧКИН и Л. Л. РАЗУМОВА

РЕНТГЕНОАНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВА КАМЕННОГО УГЛЯ И КОКСА

Отделенные от минеральной части главные компоненты органической массы (витрен, фюзен и форменные элементы), входящие в состав каменного угля, а также твердый остаток термического разложения вещества угля (кокс) дают рентгеновскую диффракционную картину, характерную для класса карбонизованных веществ. К этому классу веществ также могут быть отнесены различные виды искусственных углей, сажа, гуминовые вещества торфа и почв, а также графит, в качестве предельного случая карбонизации.

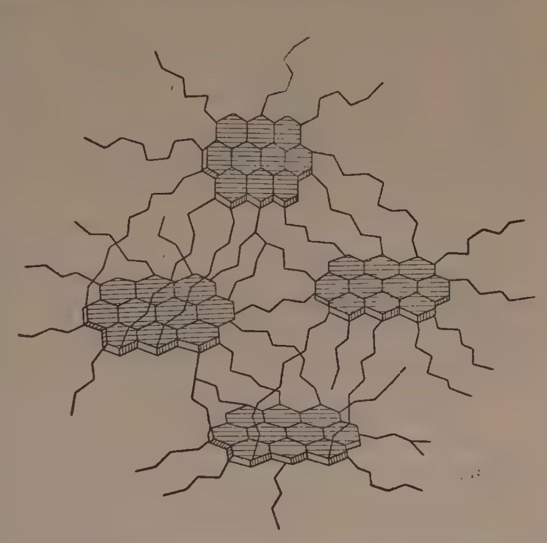


Рис. 1. Схематическое изображение макромолекулярного строения органической массы угля

Внешнее сходство рентгенограмм порошков графита и углей привело Дебая и Шеррера [1] к неправильному заключению о поликристаллической высокодисперсной графитовой структуре углей. Уорреном [2] теоретически было обосновано сделанное рядом исследователей предположение о двухмерном характере интерференционных полос на рентгенограмме углей. Для сажи Биско и Уорреном [3] была предложена турбостратная модель строения, в основу которой было положено представление о первичных частицах углерода в виде пакетов параллельных графитных углеродных сеток, произвольно расположенных вокруг общей нормали. В дальнейшем турбостратная теория была распространена на каменные угли и коксы.

Интерференционные полосы на рентгенограммах углей и коксов, индицируемые обычно по аналогии с графитом, разбиваются на две группы интерференций: объемных с индексами (hkl) и двухмерных с индексами ($h00$) и ($hk0$). По расширению двухмерных полос или по угловому их смещению могут быть определены линейные размеры атомных углеродных сеток. По расширению полосы (002) делались необоснованные расчеты толщины пакетов L_c, в предположении, что угловое расширение этой полосы зависит от числа параллельных углеродных сеток в пакете. Однако не имеется достаточных экспериментальных оснований для предположения о существовании индивидуальных частиц элементарного углерода в углях и тем более о параллельном расположении в них углеродных сеток.

На основании общего рассмотрения рассеяния рентгеновых лучей в карбонизованном веществе с точки зрения теории рассеяния в жидкостях [4] возникновение межсеточной интерференции (002) может быть объяс-

нено образованием когерентных областей рассеяния в гомогенном карбонизованном веществе с некоторой статистической упорядоченностью в упаковке углеродных сеток [5]. Интенсивность рассеяния I с этой точки зрения определяется суммой интенсивностей трех компонент рассеяния: I_1 — на части углерода и других атомов, не входящей в состав углеродных сеток, I_2 — на части углерода, входящей в состав сеток, и $I_{\text{неког}}$ — некогерентного атомного рассеяния, и выражается формулой

$$I = I_1 + I_2 + I_{\text{неког}} = I_1 + PN\overline{F^2}G(s) + I_{\text{неког}}, \tag{1}$$

где $\overline{F}^2$ — усредненная величина квадрата структурного множителя углеродной сетки, N — число сеток, P — множитель поляризации, $G(s)$ — интерференционная функция.

Если принять углеродные сетки рассеивающими единицами, то интерференционная функция $G(s)$ может быть записана следующим выражением:

$$G(s) = 1 + 4\pi\rho_0 \int_0^\infty (W - 1) \frac{\sin sl_{pq}}{sl_{pq}}. \tag{2}$$

Здесь $W = \frac{\rho(R)}{\rho_0}$ — величина, выражающая межсеточную упорядоченность, которая определяется упаковкой углеродных сеток, $\rho(R)$ — радиальная плотность упаковки сеток, ρ_0 — средняя величина этой плотности, l_{pq} — расстояние между рассеивающими единицами с номерами p, q; $s = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$.

Угловое расширение интерференционной полосы (002) определяется величиной W, характеризующей межсеточную упорядоченность, и зависит от величины когерентных объемов. Расширение полосы (002), следовательно, может быть принято в качестве рентгенографического показателя межсеточной упорядоченности.

Органическая масса каменного угля при нагревании выше 300° выделяет большое количество летучих продуктов разложения, в составе которых содержится углерод, водород, кислород, сера, азот и другие элементы. В твердом остатке (коксе) содержание углерода возрастает в зависимости от температуры и длительности прокалки. При высоких температурах прокалки происходит кристаллизация углерода с образованием графита. Химические исследования многих авторов приводят к выводу о наличии прочной химической связи выделяющихся летучих продуктов в веществе угля. Нами в качестве рабочей схемы строения углеродного скелета угольного вещества принята макромолекулярная структурная схема в виде пространственного полимера, в котором плоские гексагональные углеродные сетки связаны между собой боковыми цепочками органических радикалов [5] (рис. 1. Экспериментальное рентгенографическое подтверждение предполагаемого строения углеродного скелета вещества каменного угля и кокса было получено из результатов интегрального анализа кривых интенсивности рассеяния монохроматического рентгеновского излучения [6]. В связи с тем, что до настоящего времени еще не имеется удовлетворительных методов определения истинной плотности ρ_0 для углей и коксов, т. е. методов, учитывающих ультратонкую пористость вещества, были построены кривые атомного распределения в форме кривых $4\pi r^2 \Delta\rho$, рассчитываемых по формуле

$$4\pi r^2 \Delta\rho = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty s\, i(s) \sin srdr, \tag{3}$$

где

$$\Delta\rho = \rho_0 - \rho(r), \quad i(s) = \frac{I(s)}{nf^2P} - 1,$$

$I(s)$ — экспериментальная кривая интенсивности, n — число рассеивающих атомов, f^2 — атомный множитель, P — множитель поляризации.

На рис. 2 приводятся кривые радиального атомного распределения $4\pi r^2\Delta\rho$ для коксов, полученных из витренизированной массы коксового угля нагреванием при 500° (*1*) и при 1100° (*2*). Кривая $4\pi r^2\Delta\rho$, рассчитанная из экспериментальной кривой интенсивности, приближенно может быть представлена как результат наложения двух типов структуры углерода в коксе: 1) углерода в сетках графитного типа и 2) углерода боковых радикалов цепочечного строения.

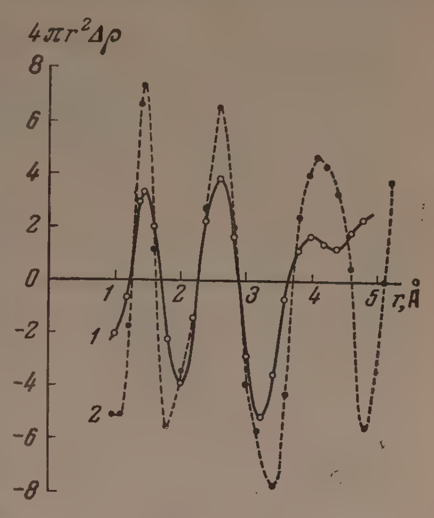


Рис. 2. Кривые радиального атомного распределения продуктов термообработки витренизированной части угля марки К, полученных при 4-часовом нагреве: *1* — при температуре 500°, *2* — при температуре 1100°

Амплитуда максимумов на кривой $4\pi r^2\Delta\rho$ определяется средним числом Z соседей атомов углерода (координационным числом) в слое сферы радиуса r, соответствующем положениям максимума на кривой.

Рассмотрим различия в амплитуде второго максимума на кривых радиального атомного распределения (при $r \approx 2{,}5$ Å) для разных коксов. Отсюда следует, что коксы отличаются средним числом соседей атомов углерода, которое зависит от количественного соотношения в данном образце кокса атомов углерода, расположенных в сетках ($Z = 9$) и атомов углерода, расположенных в боковых цепях ($Z = 2$). Так, из сравнения амплитуд второго максимума кривых *1* и *2* (рис. 2) мы находим у кокса, полученного из коксового угля при 1100°, меньшее относительное количество углерода в боковых цепях по сравнению с коксом из того же угля, но полученного при 500°. Это находится в полном согласии с представлением о переходе углерода боковых цепей в углерод сеток в процессе обуглероживания.

Полученные Л. Л. Разумовой [6] результаты интегрального анализа интенсивности рассеяния могут рассматриваться прежде всего как экспериментальные подтверждения принятой нами схемы строения углеродного скелета вещества угля. С другой стороны, они показывают, что изучение второго максимума на кривых радиального атомного распределения в дальнейшем может быть использовано для количественной оценки соотношения между углеродом, входящим в состав углеродных сеток, и углеродом боковых цепей.

Следует указать, что для кокса, полученного из поливинилиденхлорида при 1000°, Р. Франклин [7] были сделаны количественные выводы о доле углерода, не организованного в сетки, по амплитуде первого максимума на кривой атомного распределения. При этом автор исходил из предположения о независимом рассеянии атомов углерода, не входящих в состав углеродных сеток. В действительности, углеродные атомы в боковых цепях характеризуются регулярным расположением, и естественно было предположить об участии их в интерференции, регистрируемой на кривой интенсивности рассеяния.

Рентгенографические исследования молекулярного механизма термического разложения каменного угля и образования кокса [8] характеризуют картину роста углеродных сеток и изменения взаимной их упорядоченности.

На рис. 3 приводятся кривые, выражающие температурную зависимость размеров углеродных сеток L_a и их упорядоченности для витренизированной массы донецкого коксующегося угля. Кривые строились по рентгенограммам порошков коксов, полученных 4-часовой обработкой при соответствующих температурах витренизированной массы. Размеры L_a были рассчитаны по расширению полосы (100). Упорядоченность сеток характеризовалась полушириной полосы (002). Кривая роста углеродных сеток имеет S-образный характер с крутым подъемом в области температур 400—800° и точкой перегиба около 700°. Очень показательна кривая изменений полуширины полосы (002), имеющая минимум при ~500° и максимум при ~700°. Она свидетельствует о возрастании упорядоченности к 500° и резком уменьшении упорядоченности к 700° и затем о повторном нарастании упорядоченности при более высоких температурах. Объяснение кривой упорядоченности может быть дано в предположении протекания двух противоположных процессов. Первый из них — термическая деструкция в боковых цепях с освобождением структурных единиц, которые становятся также и кинетическими единицами, благодаря чему угольное вещество переходит в жидкотекучее, так называемое пластическое, состояние. Под влиянием молекулярного силового поля освобожденные от боковых связей углеродные сетки стремятся взаимно ориентироваться в параллельной упаковке. Другим процессом является последующее сшивание, или рекомбинация, боковых радикалов, приводящее к образованию связей между структурными единицами и к затвердеванию органической массы угля.

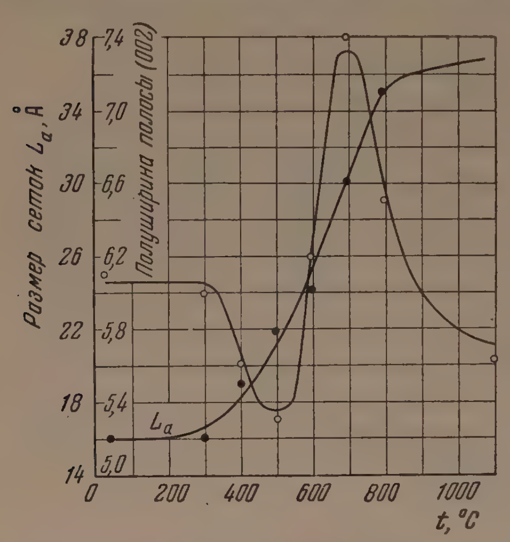


Рис. 3. Зависимость размеров углеродных сеток (черные точки) и межсеточной упорядоченности (светлые точки) для витренизированной части угля марки К от температуры обработки

Объяснение хода кривой упорядоченности может быть дано на основании предположения о различных скоростях деструкции и сшивания.

Рентгенографический метод был нами применен к исследованию текстуры органической массы каменных углей, возникающей в условиях залегания угольного пласта под давлением горных пород [9] и под действием высоких давлений в угольных порошках [10].

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Debye P., Scherrer P., Phys. ZS., **17**, 277 (1916); **18**, 291 (1917).
2. Warren B. E., Phys. Rev., **9**, 693 (1941).
3. Biscoe J., Warren B. E., J. Appl. Phys., **13**, 364 (1942).
4. Menke H., Phys. ZS., **33**, 593 (1932).
5. Касаточкин В. И., Изв. ОТН АН СССР, *9*, 1321 (1953).
6. Разумова Л. Л., Диссертация, ИГИ АН СССР, М., 1954.
7. Franklin R. E., Acta crystallogr., **3**, 107 (1950).
8. Касаточкин В. И., Разумова Л. Л., ДАН СССР, **78**, 172 (1953).
9. Непомнящий Л. Б., Диссертация, ИГИ АН СССР, М., 1954.
10. Разумова Л. Л., Касаточкин В. И., Воларович М. П., ДАН СССР, **103**, 1033 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Е. П. ОСТАПЧЕНКО

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА К ИССЛЕДОВАНИЯМ ОКСИДНОГО КАТОДА

Введение

Исключительно широкое практическое применение оксидного катода большинстве современных электронных приборов определяет чрезвыайно большой научный и практический интерес к исследованию происхоящих в нем физических процессов. Несмотря на огромное число исслеований свойств оксидного катода и происходящих в нем физико-химичеких процессов, изучение его еще далеко не закончено; более того, объем сследовательских работ в этой области непрерывно увеличивается. Приенение к исследованиям оксидного катода методов рентгеноструктурного нализа позволит более глубоко разобраться в физико-химических проессах, происходящих в таком катоде во время его работы, и наблюдаюихся в нем изменениях и даст возможность установить некоторые приины, приводящие нередко к преждевременному выходу катода из строя.

В настоящей работе излагаются результаты рентгеноструктурных иседований карбонатов и окислов щелочно-земельных металлов, испольуемых в качестве покрытия оксидных катодов, и прослоек, возникающих ежду керном и покрытием катода во время его работы.

Метод исследований

Исследованные нами карбонаты щелочно-земельных металлов получаись осаждением азотнокислых солей бария, стронция и кальция из расора при помощи углекислого натрия, и лишь ряд составов для установения идентичности получающихся структур осаждался при помощи лекислого аммония. Температура осаждения составляла 80—90°.

Рентгенографирование проводилось на медном или кобальтовом излунии в камерах ϕ 57,4 мм. В некоторых случаях с целью получения более чного значения параметров применялась камера ВРС ϕ 143,25 мм. В ря случаев применялся селективно-поглощающий фильтр.

При исследованиях структуры окислов щелочно-земельных металлов, лучаемых в лампе на подогревном катоде ϕ 1,4 мм (после разложения карнатов), необходимо было применить специальную методику получения нтгенограмм вследствие неустойчивости окислов бария, стронция и калья в атмосфере, содержащей двуокись углерода и пары воды. Часть раты по изучению процесса разложения различного состава карбонатов в ислы проводилась в специально сконструированной и изготовленной темратурной вакуумной камере (позволяющей получать с одного катода ть рентгенограмм на различных стадиях его обработки без нарушения куума). Основная же часть рентгеносъемок проводилась по следующей меике: лампа, либо на различных этапах обработки катода, либо после опделенного срока службы, вскрывалась в специальной герметической каре, через которую пропускался тщательно очищенный и осушенный азот; од отделялся от арматуры и на короткое время погружался в расплав-

ленный воск, после чего помещался в камеру для рентгенографирования. Линии воска на рентгенограммах учитывались при расчетах.

При изучении прослоек оксидного катода, возникающих между керном и покрытием, последнее удалялось механическим путем, и керн с оставшейся прослойкой подвергался исследованию.

Структура карбонатов бария, стронция и кальция

При осаждении углекислым натрием (содой) карбонаты бария и стронция кристаллизуются в ромбической решетке типа арагонита, в то время как карбонат кальция имеет ромбоэдрическую решетку типа кальцита. Осаждение углекислым аммонием не приводит к изменению решетки у карбонатов бария и стронция, но карбонат кальция в этом случае также кристаллизуется в ромбической решетке (арагонит).

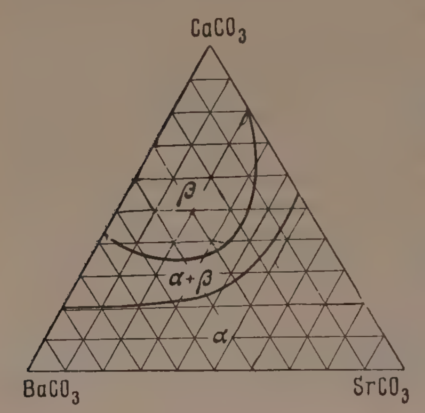


Рис. 1. Кристаллическое состояние тройных совместно осажденных карбонатов бария, стронция и кальция: α—твердый раствор типа арагонита, β—твердый раствор типа кальцита

Совместно осажденные содой карбонаты бария и стронция образуют при всех соотношениях компонентов твердые растворы той же структуры с постоянными решетки, изменяющимися от $BaCO_3$ к $SrCO_3$.

В случае совместно осажденных карбонатов бария и кальция также образуются твердые растворы: при содержании $BaCO_3$ в пределах 100÷80% образуется твердый раствор с кристаллической структурой типа арагонита; при содержании $BaCO_3$ ниже 55% — твердый раствор кальцитовой структуры; при содержании $BaCO_3$ в пределах 80÷55% в совместно осажденных карбонатах присутствуют два твердых раствора — один со структурой типа арагонита и другой со структурой типа кальцита. Подобная картина наблюдается и у совместно осажденных содой карбонатов стронция и кальция. При содержании $SrCO_3$ более 45% образуется твердый раствор типа арагонита; при содержании его менее 20% — твердый раствор с решеткой типа кальцита, а в промежуточной области содержания $SrCO_3$ образуются два твердых раствора. Результаты исследования совместно осажденных содой тройных карбонатов приведены на рис. 1.

Осаждение углекислым аммонием не меняет существенно результатов и лишь несколько изменяются области образования различных фаз.

Процесс разложения карбонатов на окислы

Мы исследовали процесс разложения совместно осажденных и механических смесей карбонатов следующего состава: эквимолярный двойной карбонат бария и стронция; тройной карбонат с соотношением компонентов $BaCO_3 : SrCO_3 : CaCO_3 = 40 : 20 : 40$ и тройной карбонат с соотношением тех же компонентов 50 : 45 : 5.

В случае эквимолярного твердого раствора карбонатов бария и стронция процесс разложения начинается при 600°; при этом с увеличением температуры уменьшается время, необходимое для начала процесса разложения (10 мин при 600°, 2 мин при 700°, 1 мин при 745° и т. п.). При дальнейшем повышении температуры (либо при увеличении времени прокаливания при 700—745°) наблюдается образование двух фаз твердого раствора окислов (решетка гранецентрированного куба) с постоянными

a_1=5,358 и a_2=5,091 Å, что соответствует примерно составам: 95% SrO + + 5% BaO и 73% BaO + 27% SrO. Дальнейшее увеличение температуры или времени прокаливания приводит к образованию однофазного твердого раствора окислов бария и стронция с постоянной решетки a = = 5,268 Å (эквимолярный твердый раствор окислов).

При разложении эквимолярной смеси карбонатов бария и стронция наблюдается в основном та же последовательность, но в этом случае карбонаты разлагаются с образованием сначала механической смеси окислов бария и стронция, и только после этого происходит образование двух фаз твердого раствора, а затем — образование одной фазы. Кроме того, при разложении механической смеси карбонатов на окислы для получения двух фаз твердого раствора требуется более высокая температура, чем для достижения этой же стадии разложения в случае твердого раствора карбонатов. Таким образом, для разложения смеси карбонатов и образования твердого раствора окислов необходимы более высокие температуры, чем в случае совместно осажденных карбонатов.

Подобная закономерность наблюдается и при разложении тройных карбонатов на окислы, однако в этом случае температуры разложения карбонатов и образования твердых растворов окислов выше, нежели для двойных карбонатов; при этом различные составы тройных карбонатов требуют различных температурных условий для полного процесса разложения. Так, например, образование однофазного твердого раствора окислов в случае тройного карбоната 50 : 45 : 5 наблюдается лишь при температурах выше 1050°.

Кристаллическая структура окислов бария, стронция и кальция

Окислы бария и стронция при совместном прокаливании образуют непрерывный ряд твердых растворов с линейным изменением параметра решетки (рис. 2). Образование твердого раствора окислов наблюдается также в случае совместного прокаливания окислов стронция и кальция, тогда как окислы бария и кальция в области температур даже до 1200° не образуют смешанных кристаллов: при всех соотношениях компонентов покрытие катодов состояло из механической смеси окислов бария и кальция.

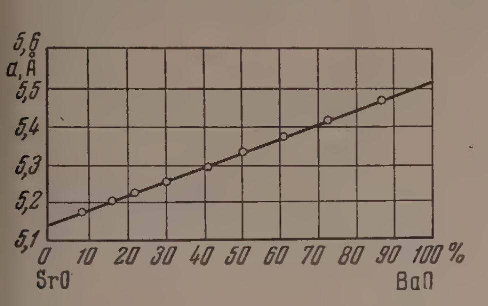


Рис. 2. Зависимость параметра решетки твердых растворов (Ba, Sr)O от состава

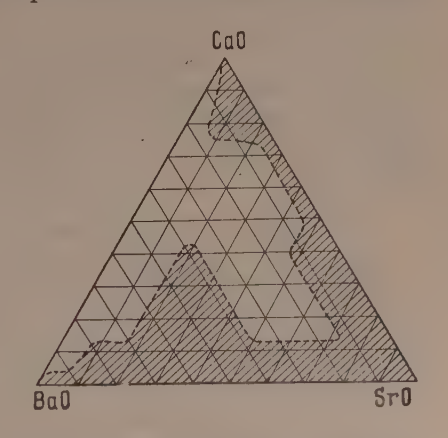


Рис. 3. Образование однофазного твердого раствора окислов (заштрихованная часть) в системе BaO — SrO — CaO

Исследование тройных окислов, полученных разложением совместно осажденных карбонатов (Ba,Sr,Ca)CO_3, представляло наибольшую трудность. Как уже отмечено выше, тройные карбонаты различного состава требуют различных температурных режимов для полного превращения их в какие-либо твердые растворы. При этом, разумеется, следовало ожидать, что не при всех составах образуется однофазный твердый раствор.

Сильное же перекаливание катодов несомненно привело бы к испарению наиболее легко испаряющегося компонента (BaO), что сказалось бы на результатах точных измерений параметров решетки. Однако условия опыта требовали доведения температуры прокаливания хотя бы на короткое время до 1200°.

Результаты исследования тройных окислов проведены на рис. 3. Образование двух фаз твердого раствора наблюдается в большой области концентраций, и лишь при небольших содержаниях окиси кальция (до ~12%), а также в узком интервале концентраций при содержаниях BaO и CaO до 40% образуется однофазный твердый раствор. В последнем случае, вероятно, имеется и другая фаза, на что указывают тщательные измерения параметров решеток, однако небольшое количество ее не может быть обнаружено рентгенографически.

Изменение постоянных решеток не является закономерным во всех направлениях по диаграмме, что свидетельствует о возможности образования здесь различных смешанных кристаллов, например (Ba,Sr)O, (Sr,Ca)O и (Ba,Sr,Ca)O.

Изменение состава оксидного покрытия в течение срока службы и рост кристаллов окислов

Получение нами линейной зависимости постоянной решетки твердых растворов (Ba,Sr)O от их состава позволило провести изучение зависимости состава начального эквимолярного оксидного покрытия от срока службы катодов при различных температурах. Из результатов этих исследований видно, что заметное испарение окиси бария, о котором можно судить по увеличению в покрытии содержания SrO, наблюдается уже при температуре 820°. При повышении температуры скорость испарения BaO быстро растет, и при 1100° за 15 час испаряется уже половина первоначального содержания BaO, после чего скорость испарения падает.

Изучение роста кристаллов окислов в течение срока службы покрытия показало, что наибольший рост наблюдается у кристаллов BaO, тогда как кристаллы твердого раствора (Ba,Sr,Ca)O растут наиболее медленно. Как показали некоторые работы, рост кристаллов окисла приводит к ухудшению эмиссии, так что в этом отношении покрытие, состоящее из тройных окислов, наиболее приемлемо для долговечных катодов.

Качественная связь эмиссии с кристаллической структурой

Вопрос о существовании связи между кристаллической структурой исходных карбонатов и эмиссионными свойствами катода пока не выяснен окончательно. Установлено, что структура карбонатов оказывает существенное влияние на скорость их разложения и, вероятно, на конечную однородность получающихся окислов. Эмиссионные же свойства катодов зависят от большого числа других факторов, и в настоящее время еще не существует методики достаточно достоверных измерений эмиссии покрытия вне зависимости от ряда технологических факторов.

Относительно связи между кристаллографическими свойствами окислов щелочно-земельных металлов и их эмиссионными свойствами можно отметить следующее.

Характер зависимости тока насыщения оксидного катода, его работы выхода и кристаллической структуры от состава покрытия указывает на то, что у смешанных кристаллов (Ba,Sr)O работа выхода меньше, а следовательно, и эмиссионная способность больше, чем у окислов бария и стронция в отдельности. Такое же уменьшение работы выхода является следствием образования смешанных кристаллов (Sr,Ca)O, тогда как у смеси BaO—CaO, не образующей твердого раствора, наблюдается лишь небольшое уменьшение работы выхода на 0,07 eV, вызванное, вероятно,

тем, что с точки зрения как внешней, так и внутренней частей работы выхода взаимодействие атомов бария с окисью кальция более выгодно, чем взаимодействие их с окисью бария. Повидимому, образование смешанных кристаллов существенно изменяет скорость диффузии бария в сторону ее уменьшения. Это естественно влечет за собой изменение равновесной концентрации свободного бария, что в свою очередь приводит к изменению работы выхода у смешанных кристаллов.

Кроме этого, некоторую роль в определении эмиссионной способности смешанных кристаллов могут играть нарушения решетки при достаточно высоких температурах в связи с исчезновением (выпариванием) окиси бария, так как известно, что в твердых растворах неупорядоченность значительнее, чем в случае простых компонентов.

В случае покрытий катодов тройными окислами наибольшая импульсная эмиссия наблюдается также в области, где окислы бария, стронция и кальция образуют их однофазный твердый раствор. При этом импульсная эмиссия с тройных окислов может превышать максимальную для (Ba,Sr)O, что вызывается, вероятно, еще бо́льшим изменением скорости диффузии бария. Эксперимент, например, показал, что покрытие состава BaO : SrO : CaO = 50 : 45 : 5 после прокаливания при температуре 1050° дает резкое возрастание эмиссии; при этом, согласно рентгеноструктурным исследованиям, происходит образование однофазного твердого раствора.

Исследование прослоек оксидного катода

Во время работы оксидного катода между его керном и покрытием может образоваться прослойка какого-либо соединения за счет реакции оксидного покрытия с металлом керна или присадками к нему. Мы исследовали катоды на никелевых кернах с присадкой кремния и магния, а также на вольфрамовом и никель-вольфрамовом кернах.

На кернах с присадкой кремния (~0,3%) уже после разложения карбонатов была обнаружена прослойка ортосиликата бария Ba_2SiO_4. Следует подчеркнуть, что даже в том случае, когда покрытие катода состоит из твердого раствора окислов бария и стронция, наблюдается образование одного лишь ортосиликата бария, что объясняется, повидимому, реакциями замещения атомами бария атомов стронция в силикате Sr_2SiO_4. Тщательные измерения параметров решеток синтетически приготовленного Ba_2SiO_4 и такого же соединения, но образовавшегося в прослойке оксидного катода, показывают, что имеет место, вероятно, включение некоторого количества атомов стронция в состав прослойки. При этом стронций, вероятно, входит в состав прослойки лишь во время ее образования, и в дальнейшем его количество там не увеличивается вследствие антидиффузионных свойств Ba_2SiO_4 по отношению к атомам стронция. Различие же в концентрациях бария и стронция, входящих в состав промежуточного слоя, может быть объяснено, наряду с возможными реакциями замещения атомов Sr в соединении Sr_2SiO_4 атомами бария, различием в теплотах образования окислов бария и стронция (133 и 141 кал моль$^{-1}$ соответственно).

На кернах с присадкой магния (~0,2%) после разложения карбонатов и срока службы покрытия катода до 400—500 час никакой прослойки обнаружить не удалось.

Исследование прослоек на вольфрамовом керне и никель-вольфрамовых сплавах с содержанием вольфрама в интервале 4÷20% показало, что уже после обычного режима разложения карбонатов наблюдается образование прослоек. Попытки провести отождествление вещества прослойки по таблицам межплоскостных расстояний в предположении, что в этом случае образуется вольфрамат бария ($BaWO_4$), не привели к положительным результатам. Изучение твердофазных реакций окиси бария с трехокисью вольфрама показало, что если вольфрамат $BaWO_4$ может быть получен синтетически прокаливанием на воздухе смеси $BaCO_3$ с WO_3 в молярном

соотношении 1 : 1, то при увеличении в исходной смеси содержания карбоната бария до соотношения 3 : 1 после 2-часового прокаливания при 1200° наблюдается образование соединения иной структуры, вероятная формула которого Ba_3WO_6 (3 BaO · WO). Вещество, найденное в прослойке оксидного катода на вольфрамовом или никель-вольфрамовом кернах, идентично по структуре синтетически приготовленному вольфрамату бария Ba_3WO_6. Так же как и в случае прослоек на кремнистом никеле, когда покрытие катода состоит из твердого раствора окислов (Ba,Sr)O, наблюдается образование в основном одного лишь вольфрамата бария.

Проведенное нами исследование вольфраматов бария и стронция показало, что, во-первых, они образуют твердые растворы и, во-вторых, атомы бария замещают атомы стронция в его вольфрамате (Sr_2WO_6), в то время как замещение бария стронцием в Ba_3WO_6 не происходит. Кристаллическая структура вольфраматов типа R_3WO_6 (где R — щелочно-земельный металл) близка к структуре гранецентрированного куба, однако ряд дополнительных линий и наблюдаемая дублетность ряда линий свидетельствуют о том, что истинная структура подобных вольфраматов отличается от кубической и является, вероятно, триклинной или моноклинной. При этом следует отметить, что вольфраматы различного состава в разной степени отличаются от идеальной кубической структуры: так, если «моновольфраматы» (Ba_3WO_6, Sr_3WO_6, Ca_3WO_6) значительно отличаются от нее, то вольфраматы, в состав которых входят два щелочно-земельных металла (например, Ba_2SrWO_6, $BaCa_2WO_6$ и т. п.) отличаются, незначительно, а тройной вольфрамат $BaSrCaWO_6$ совершенно не обнаруживает этих отличий.

Заключение

Проведенное нами рентгеноструктурное исследование позволило объяснить ряд наблюдавшихся экспериментально закономерностей работы оксидного катода и зависимость его эмиссии от состава и кристаллического состояния окислов.

Исследование процесса разложения карбонатов в окислы дает возможность правильно подбирать режимы обработки катодов для ламп, особенно для тех, у которых покрытия делаются из тройных карбонатов.

Исследование систем тройных окислов установило область концентраций, в которой следует подбирать составы оксидных покрытий. Чрезвычайно полезны сведения по образованию прослоек у оксидных катодов: это дало возможность обосновать отказ от кернов из никеля с присадкой кремния за счет более широкого внедрения никеля с присадкой магния и т. п.

В заключение автор пользуется случаем выразить глубокую признательность Б. М. Цареву за постоянное внимание к работе и чрезвычайно ценные советы и консультации в ходе ее проведения.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. Д. РУЧКИНА

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРЫ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ОТ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Катализаторы имеют очень большое значение для химической промышленности и всего народного хозяйства. С их использованием связаны такие важные отрасли промышленности, как синтез аммиака, крекинг нефти, получение синтетических продуктов.

Очень важно найти оптимальные условия приготовления наиболее активных и стойких катализаторов с заданными характеристиками, установить причины, понижающие их активность, для того чтобы можно было разработать эффективное средство сохранения их в рабочем состоянии.

Мы исследовали рентгенографическим методом зависимость структурных характеристик (дисперсности, параметров и степени совершенства кристаллической решетки) палладиевого катализатора от плотности тока при электроосаждении и от температуры нагревания его в водороде.

Образцы приготовлялись путем электроосаждения палладия из водного раствора $PdCl_2$ на платиновую проволочку длиной 15 и ⌀ 0,5 мм.

Рентгенографирование образцов производилось в стандартных камерах для исследования порошков; рентгенограммы фотометрировались на микрофотометре МФ-2.

Используя различные закономерности изменения ширины линий от угла θ, вызванного дисперсностью вещества катализатора и остаточными напряжениями II рода [1], мы установили, что влиянием напряжений II рода вполне можно пренебречь по сравнению с влиянием дисперсности.

Размеры кристалликов (дисперсность) определены по формуле Селякова—Шеррера [2] с точностью до 2% для мелкодисперсных образцов и до 12% для крупнодисперсных.

Для определения истинной ширины линий применялся метод Джонса [3]. Эталоном служил крупнокристаллический палладий, прогретый в воздухе при температуре 500°. Степень совершенства кристаллической решетки определялась по соотношению интегральных интенсивностей линий (420) и (311). Периоды решетки были определены с точностью до 0,1%.

В результате исследования образцов палладия, полученных при различной плотности тока (плотность тока измерялась в пределах 0,001÷0,009 А см$^{-2}$), мы установили, что все структурные характеристики закономерно изменяются в зависимости от плотности тока.

Вычисленные значения размеров кристалликов показывают закономерный характер уменьшения их с увеличением плотности тока.

При плотности тока 0,005— 0,006 А см$^{-2}$ наблюдается резкий изгиб кривой, характеризующей изменение величины кристалликов (рис. 1). Такой характер этого изменения может быть объяснен тем, что при малой плотности тока, когда новых центров кристаллизации возникает сравнительно мало, растут уже возникшие кристаллики, так как для этого требуется меньшая затрата энергии, чем для создания новых зародышей. При увеличении плотности тока количество центров кристаллизации

возрастает и размеры кристалликов уменьшаются. При дальнейшем увеличении плотности тока наступает такой момент, когда кристаллических зародышей будет так много, что концентрация раствора вокруг возникших и растущих кристалликов уменьшится и появление новых центров кристаллизации окажется затруднительным или даже невозможным.

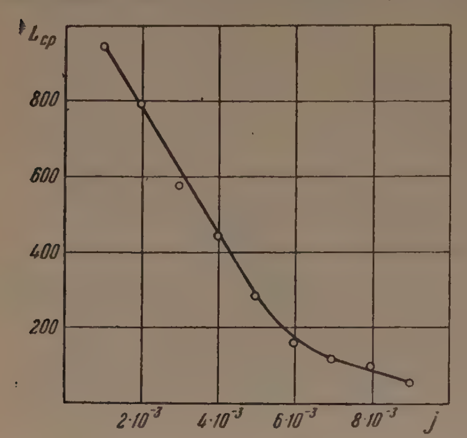


Рис. 1. Зависимость средней величины кристалликов от плотности тока (j, А $см^{-2}$)

Изменение периода кристаллической решетки палладия наблюдается у образцов, полученных при больших плотностях тока (0,008 А $см^{-2}$ и выше). Оно связано, очевидно, с внедрением в решетку палладия выделяющегося при электроосаждении водорода.

Измерения интегральной интенсивности линий (420) и (311) показывают, что кристаллическая решетка палладия, полученного при малой плотности тока (0,001 А $см^{-2}$ и меньше), имеет высокую степень совершенства (за равновесную решетку была принята решетка палладия, полученного при очень малой плотности тока и нагретого затем в воздухе при температуре выше 500°).

С увеличением плотности тока степень совершенства кристаллической решетки палладия монотонно уменьшается, что вызвано увеличением скорости кристаллообразования. Высокая скорость кристаллизации обусловливает появление различного рода нарушений в строении кристалликов. Этому способствует еще и тот факт, что при увеличении плотности тока увеличивается количество выделяющегося водорода, который, проникая в кристалл в процессе его образования, способствует появлению дефектов его строения.

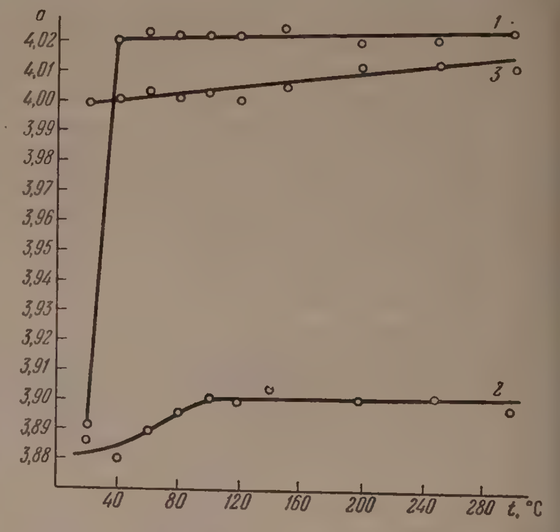


Рис. 2. Зависимость периодов решетки палладия и гидрида палладия от температуры нагревания в водороде: *1* — крупнокристаллический Pd, *2* — мелкокристаллическая α-фаза PdH, *3* — мелкодисперсная β-фаза PdH

Было обнаружено, что в зависимости от температуры нагревания в водороде характер изменения периодов кристаллической решетки палладия различен для образцов с различной исходной дисперсностью. Период решетки крупнокристаллического палладия уже при 20° увеличивается с 3,88 до 3,90 Å, а при 40° — до 4,02 Å. Характерно, что дальнейшее повышение температуры почти не изменяет периодов решетки (рис. 2, кривая *1*). Это происходит, вероятно, от того, что уже при 40° образуется α-фаза системы PdH (гидрид палладия).

Необходимо отметить, что легко образующийся в крупнокристаллическом образце гидрид палладия не остается неизмененным во времени. Часть его самопроизвольно превращается в α-фазу, о чем свидетельствует

появление дополнительных линий на рентгенограммах образцов, хранящихся в течение 24 час после нагревания. При определении соотношения между количествами α- и β-фаз мы установили, что с повышением температуры нагревания палладия в водороде количество выделяющейся α-фазы уменьшается.

В результате исследования влияния термической обработки палладия на периоды кристаллической решетки мелкодисперсного образца установлено, что при температурах 20 и 40° периоды решетки основной массы палладия остаются без изменения. Однако на рентгенограммах мелкодисперсных образцов, нагретых в водороде при этих температурах, наряду с линиями, соответствующими основной решетке, обнаружены слабые линии, относящиеся к β-фазе, с характерными для нее периодами. Соотношения интенсивностей линий α- и β-фаз для мелкокристаллического образца указывают на преобладание в гидриде палладия (после нагревания при 60°) α-фазы. По мере повышения температуры количество β-фазы увеличивается, а количество α-фазы соответственно уменьшается, так что в области высоких температур β-фазы оказывается больше, чем α-фазы.

Период решетки α-фазы мелкокристаллического образца при повышении температуры нагревания в водороде до 100—120° несколько увеличивается, а при дальнейшем нагревании стабилизуется (рис. 2, кривая *2*).

Период решетки β-фазы мелкодисперсного образца, в отличие от крупнодисперсного, по мере повышения температуры постепенно увеличивается вплоть до температуры 250—300° (рис. 2, кривая *3*).

Поглощение водорода палладием приводит к некоторому размытию линий, обусловленному неоднородностью состава образующихся при этом фаз. Поэтому точность измерения ширины и интегральной интенсивности линий значительно снижается. Однако, судя по изменению ширины интерференционных линий, мы установили, что по мере повышения температуры нагревания в водороде, начиная со 100°, средние размеры кристалликов увеличиваются.

Выводы

1. Влияние различных факторов на структурные характеристики электролитически приготовленного палладиевого катализатора не одинаково.

2. На дисперсность кристалликов, параметры и степень совершенства решетки палладия оказывает влияние плотность тока.

3. Зависимость периодов решетки от температуры нагревания в водороде имеет сложный характер. Зависимость эта не одинакова для крупнокристаллических и мелкокристаллических образцов.

Фрунзенский политехнический институт

Цитированная литература

1. Мороз Л., ЖТФ, 22, 498 (1952).
2. Китайгородский А. И., Рентгеновский анализ мелкокристаллических и аморфных тел.— ГТТИ, М.— Л., 1952.
3. Jones F. W., Proc. Roy. Soc., A **166**, 16 (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Б. Г. ЭРЕНБУРГ

НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ПРИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

В лабораториях геологических учреждений довольно широко применяется рентгеновский анализ поликристаллов в качестве одного из методов минералогического фазового анализа. При этом обычно применяют метод съемки рентгенограмм от спрессованного из порошка цилиндрического столбика. Хорошо известные методы съемки «от плоского образца» при больших и при малых углах скольжения не находили до сих пор сколько-нибудь широкого применения для изучения пород, руд и минералов.

Мы применяли съемку от плоского образца при малых углах скольжения в массовом масштабе для изучения состава марганцевых руд одного месторождения. Эти руды на 70—80% состоят из карбонатов типа кальцита, содержащих переменное количество марганца и кальция, а также значительно меньшее количество железа и магния. Некарбонатная часть руды состоит в основном из кварца, опала и сложных силикатов (типа хлоритов). Для детальной разведки месторождения геологам необходимо было найти методику, четко характеризующую минералогический состав карбонатной части руды. Это оказалось трудной задачей вследствие высокой степени дисперсности материала и трудности выделения карбонатов в более или менее чистом виде. В данном случае порошковый метод оказался единственно пригодным, а съемка от плоского образца позволила перейти к массовому анализу.

Критерием для распознавания карбонатов на рентгенограммах являлось расстояние Δl от линии карбоната $(10\bar{1}\bar{4})$ до линии кварца (1011) ($d = 3{,}336$ kX). Кварц в большинстве случаев присутствует в руде в виде примеси, а при отсутствии его — подмешивается. Съемка производилась в обычных дебаевских камерах ϕ 57,3 мм в излучениях железа или хрома. Образец руды наносился на плоскую металлическую пластинку, укрепляемую на специальном столике. Угол между плоскостью образца и первичным пучком выбирался так, чтобы наиболее резко получались α- и β-отражения от указанных плоских сеток; для Fe- и Cr-излучений этот угол соответственно был равен 28 и 34°. Экспозиция для плоского образца была приблизительно в десять раз меньше экспозиции для цилиндрического образца из того же материала — порядка 30 мин. при напряжении 30 kV и силе тока 10 mA, что позволяло в течение рабочего дня на одной трубке получать до 20 рентгенограмм. На этих рентгенограммах, кроме четких отражений $(10\bar{1}\bar{4})$, обычно получается, хотя и нерезко, еще ряд линий, характерных для карбонатов типа кальцита: $(11\bar{2}\bar{0})$, $(11\bar{2}\bar{3})$, $(20\bar{2}\bar{2})$ и $(11\bar{2}\bar{6})$. Часто на рентгенограммах присутствуют также линии примесей, которые в большинстве случаев слабы.

Ошибка в определении $d_{(10\bar{1}\bar{4})}$ обычно не превышает 0,02 kX, поскольку ошибка в определении Δl составляет 0,1—0,2 мм. Среднее расхождение по 20 образцам между результатами определения карбонатов двумя методами — от цилиндрического и от плоского образцов — составляло 0,01 kX. Приблизительно такова же была и воспроизводимость определения d.

В тех случаях, когда требовалось определять значения d с большей точностью, мы использовали камеру типа РКЭ, при помощи которой снимали рентгенограммы образцов руды с подмешанным к ним в небольшом количестве хлористым натрием, причем мы использовали отражения $(10\bar{1}\bar{4})$ карбоната и (002) хлористого натрия.

Образцы для анализа отбирались из керна скважин через интервал в среднем $\sim$ 1м. Таким путем было проанализировано около 1800 образцов руды, характеризующих полностью или частично 12 скважин из трех геологических разрезов. В результате нами были получены данные, которые позволили сделать ряд выводов, касающихся, с одной стороны, вопросов минералогии карбонатных руд, а с другой, — вопросов геологического строения рудного тела. Некоторые из этих выводов явились неожиданными для геологов и химиков и, повидимому, не могли быть получены никаким другим способом.

Как показало массовое рентгенометрическое исследование, значения $d_{(10\bar{1}4)}$ для карбонатов месторождения в подавляющем большинстве случаев лежат в интервалах 3,03 ÷ 2,91 kX и 2,86 ÷ 2,81 kX. Очевидно, что значения $d_{(10\bar{1}4)}$ впределах 3,03 ÷ 2,91 kX соответствуютмангано-кальцитам с увеличивающимся содержанием марганца (отчасти, возможно, и железа и магния), значения 2,86 ÷ 2,81 kX соответствуют родохрозиту, который также может содержать изоморфные примеси кальция, железа и магния, причем $d <$ 2,84 kX соответствуют сильно железистым (и, возможно, магнистым) родохрозитам. Наличие последнего типа карбонатов впервые установлено на данном месторождении рентгенометрическим методом. Кроме того, здесь встречаются, хотя и гораздо реже, карбонаты группы доломита—анкерита со значениями $d_{(10\bar{1}4)} \approx$ 2,88 ÷ 2,90 kX, рентгенограммы которых отличаются от описанных выше большей резкостью и большим числом линий. При чрезвычайном многообразии представленных на месторождении карбонатов полное отсутствие членов изоморфного ряда $CaCO_3$—$MnCO_3$ со значениями $d \approx$ 2,87 ÷ 2,90 kX показывает, что для образования таких карбонатов, если они вообще могут существовать, необходимы особые условия. Таким образом, изоморфный ряд $CaCO_3$ — $MnCO_3$ при обычных условиях, повидимому, не является непрерывным, вопреки утверждениям Дэна [1]. Вегард [2] указывает, что искусственно приготовленные изоморфные смеси $CaCO_3$ и $MnCO_3$ не дают непрерывного ряда*.

Таким образом, полученные нами рентгенометрические данные позволили дать минералогически обоснованную классификацию карбонатных руд месторождения и обнаружить не известные здесь ранее минералы, а также привели к новым выводам, касающимся условий равновесия в рассматриваемых карбонатных системах.

Рентгенометрический метод позволил обнаружить весьма необычный тип карбонатных пород, представляющих собой гетерогенные системы, в которых одновременно присутствуют два или три сложных карбоната типа кальцита, образующих отдельные фазы. На рентгенограммах таких образцов линии карбонатов двойные или тройные. Часто встречаются, например, пары линий, соответствующие карбонатам с d=2,91 и 2,86kX или с $d \approx$ 2,91 и 2,98 kX, а также тройные линии, соответствующие карбонатам с d = 2,91, 2,86 и 2,81 kX. Насколько нам известно, подобные карбонатные системы нигде не описаны. Об условиях образования их мы можем высказать пока лишь следующие соображения. Вероятно, что карбонатные осадки с d = 2,91 и 2,86 kX образовались из растворов как равновесные двухфазные системы вследствие невозможности образования одного карбоната промежуточного состава из-за наличия упомянутого выше разрыва в изоморфном ряду $CaCO_3$ — $MnCO_3$. Это предположение подтверждается тем, что указанные два карбоната почти постоянно сопровождают друг друга в переменных количественных соотношениях. Что ка-

* См. Примечание при корректуре.

сается систем с $d = 2{,}91$ и $2{,}96$ kX, не встречаемых на месторождении повсеместно, но образующих отдельные мощные слои, то здесь разные карбонаты не могут, повидимому, находиться в равновесии друг с другом. Не

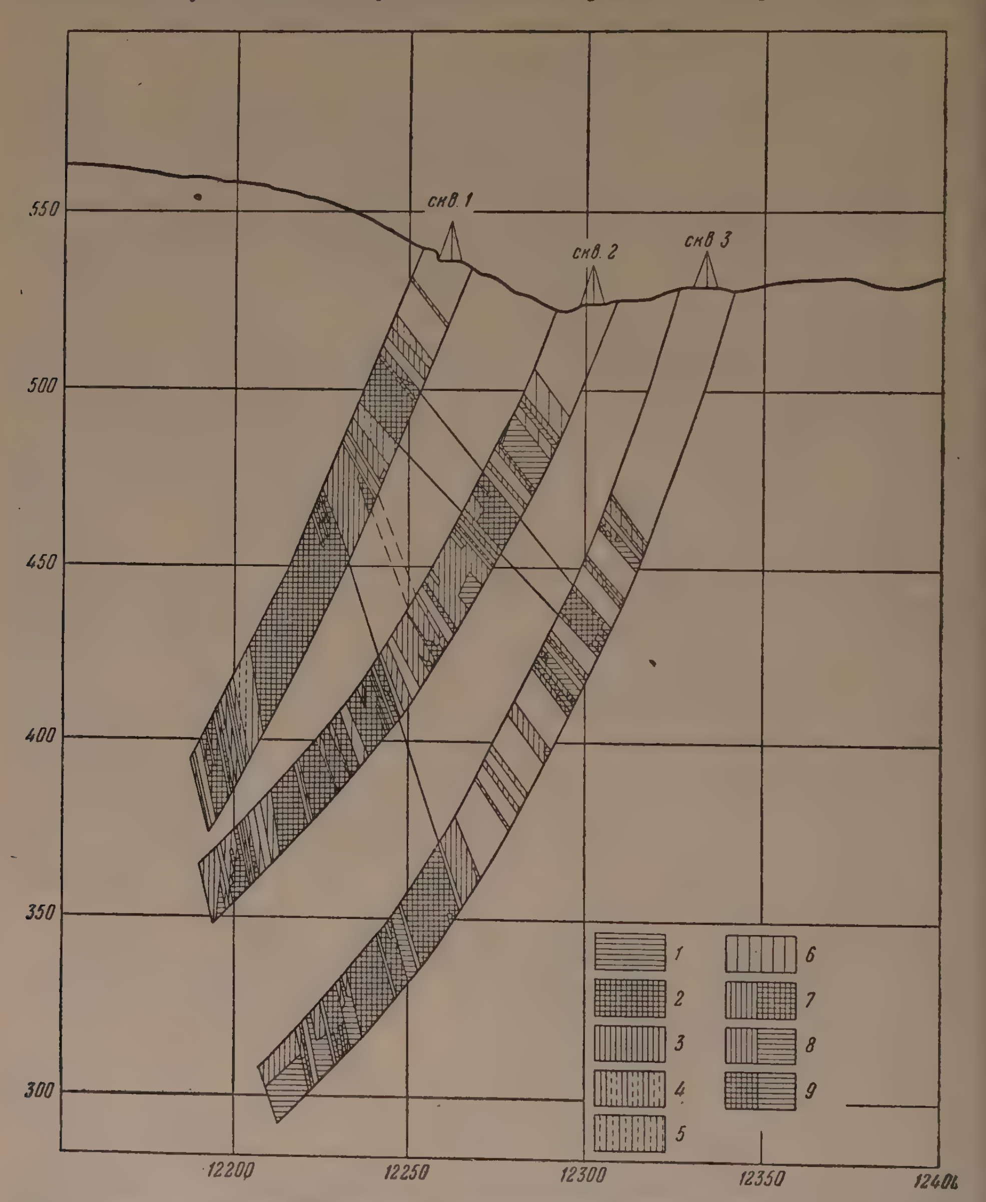


Рис. 1. Схема геологического разреза месторождения (южная часть) по 1-й разведочной линии: *1* — ферродохрозит с $d_{(10\bar{1}4)} < 2{,}84$ Å, *2* — родохрозит с $d_{(10\bar{1}4)} \approx 2{,}84 \div 2{,}86$ Å, *3* — манганокальцит-1 с $d_{(10\bar{1}4)} \approx 2{,}91 \div 2{,}93$ Å, *4* — манганокальцит-2 с $d_{(10\bar{1}4)} \approx 2{,}93 \div 2{,}96$ Å, *5* — манганокальцит-3 с $d_{(10\bar{1}1)} \approx 2{,}96 \div 2{,}98$ Å, *6* — кальцит и манганокальцит-4 с $d_{(10\bar{1}4)} > 2{,}98$ Å. *7* — манганокальцит-1 + родохрозит, *8* — манганокальцит-1 + ферродохрозит, *9* — родохрозит + ферродохрозит

исключено, что эти системы представляют собой агрегаты мельчайших обломков разных карбонатов, образовавшихся в разное время.

Приводимые схемы геологических разрезов (рис. 1 и 2), построенные по рентгенометрическим данным, относятся к южной (рис. 1) и к северной (рис. 2) частям месторождения, находящимся на значительном

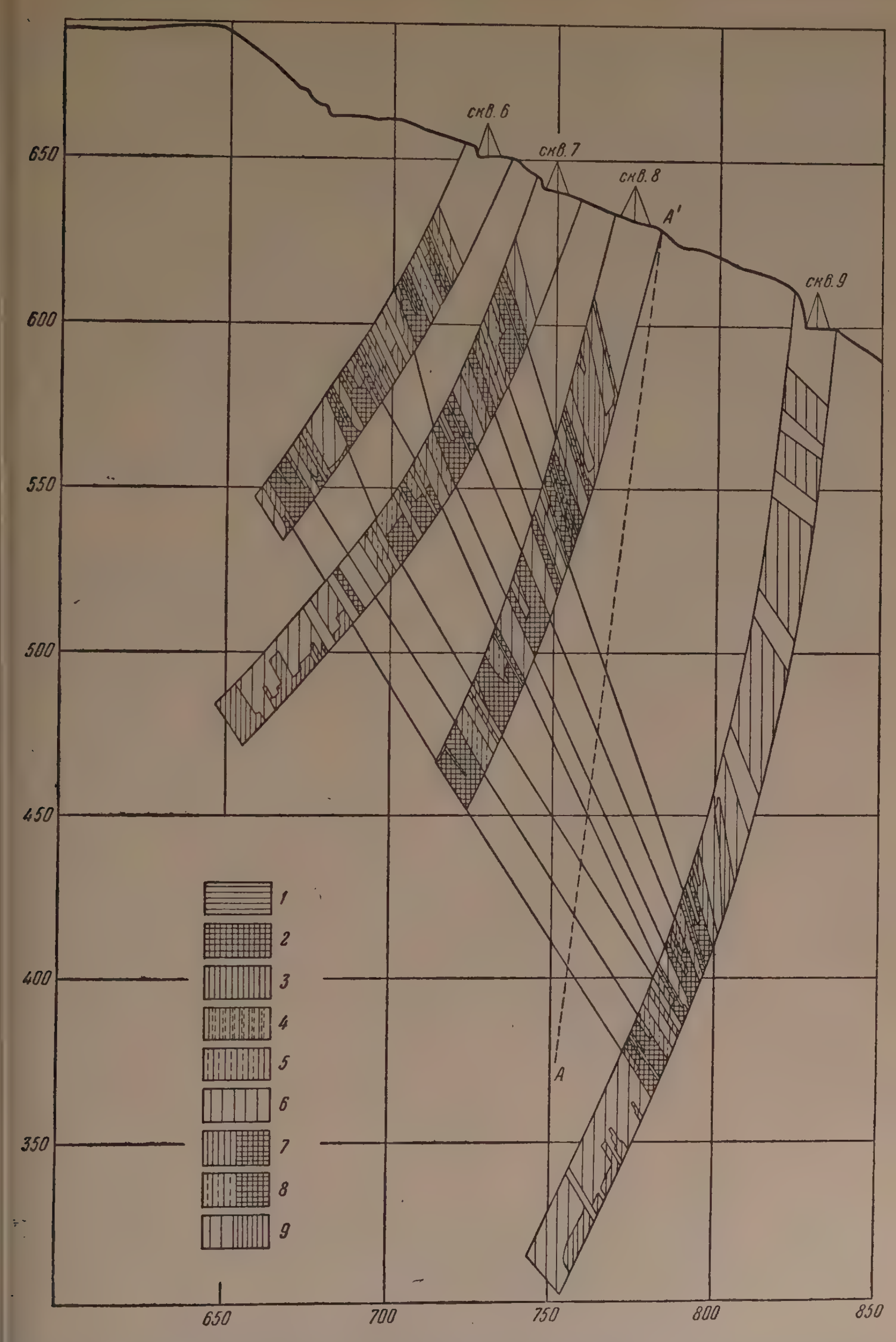


Рис. 2. Схема геологического разреза месторождения (северная часть) по 4-й разведочной линии. (AA' — линия тектонического нарушения): 1 — ферродохрозит с $d_{(10\bar{1}4)} < 2{,}84$ Å, 2 — родохрозит с $d_{(10\bar{1}4)} \approx 2{,}84 \div 2{,}86$ Å, 3 — манганокальцит-1 с $d_{(10\bar{1}4)} \approx 2{,}91 \div 2{,}93$ Å, 4 — манганокальцит-2 с $d_{(10\bar{1}4)} \sim 2{,}93 \div 2{,}96$ Å, 5 — манганокальцит-3 с $d_{(10\bar{1}4)} \approx 2{,}96 \div 2{,}98$ Å, 6 — кальцит и манганокальцит-4 с $d_{(10\bar{1}4)} > 2{,}98$ Å, 7 — манганокальцит-1 + родохрозит, 8 — манганокальцит-2 + родохрозит, 9 — манганокальцит-4 + манганокальцит-1

расстоянии друг от друга. Уже беглый взгляд на эти схемы позволяет обнаружить существенные различия в составе карбонатов северного и южного разрезов: для южного характерна широкая распространенность родохрозитов и богатых марганцем мангано-кальцитов, а также присутствие железистых родохрозитов, для северного — полное отсутствие железистых родохрозитов и значительная распространенность более бедных мангано-кальцитов. Очевидно, химические условия образования северной и южной частей месторождения были неодинаковы: по направлению с юга на север уменьшались концентрации железа, а затем и марганца, и увеличивались концентрации кальция в растворах, из которых происходило выпадение осадков. Массовые химические анализы на марганец не могли выявить эту закономерность, так как вследствие увеличения содержания железа и некарбонатных минералов в рудах южной части месторождения среднее содержание марганца в рудах северной и южной частей приблизительно одинаково.

Таким образом, массовый рентгенометрический анализ позволил обнаружить изменения минералогического и химического состава руд вдоль простирания рудного тела, так называемые фациальные изменения. Этот результат имеет как теоретическое, так и практическое значение.

Применение рентгенометрического анализа для построения геологических разрезов иллюстрируется рис. 1 и 2. На них хорошо видна слоистая структура рудного тела, которой и следовало ожидать, исходя из геологических данных об осадочном происхождении месторождения. Путем сопоставления минералогического состава пластов карбонатов, вскрываемых скважинами, удается производить увязку этих пластов в геологическом разрезе. Обычно такая увязка производилась здесь на основе данных химического анализа с учетом геологических соображений, однако полученные таким путем результаты являются неполноценными, так как они совершенно необоснованы с минералогической точки зрения. Поэтому использование рентгенометрических данных здесь весьма полезно.

Массовый рентгенометрический анализ по скважинам помогает разрешать еще некоторые чисто геологические вопросы. Так, на основании некоторых геологических данных предполагалось, что восточная часть рудного тела (рис. 2) не является непосредственным продолжением западной, а отделена от нее тектоническим нарушением (показано пунктирной линией AA'). Однако установленное рентгенометрически для скважин № 8 и 9 наличие выдержанных рудных свит и пластов решительно говорит против этого предположения.

Следует отметить, что аналогичных попыток построения геологических разрезов по рентгенометрическим данным, насколько нам известно, до сих пор не делалось.

Выводы

1. Массовый рентгенометрический анализ от плоского образца при малых углах скольжения может служить важным средством изучения состава руд и строения рудного тела. Это показано на примере одного месторождения карбонатных руд, минералогия которых может быть детально изучена при помощи рентгенометрического метода.

2. Массовое рентгенометрическое исследование карбонатных марганцевых руд приводит к предположению, что изоморфный ряд $CaCO_3$ — $MnCO_3$ при обычных условиях не является непрерывным.

3. При помощи рентгенометрического метода установлен необычный тип карбонатных пород: гетерогенные карбонатные системы, в которых одновременно присутствуют два или три сложных карбоната типа кальцита, образующих отдельные фазы.

4. Массовый рентгенометрический анализ позволил проследить изменения минералогического и химического состава карбонатной руды вдоль

простирания рудного тела — фациальные изменения, которые в данном случае практически едва ли возможно было установить каким-либо другим методом.

5. Массовый рентгенометрический анализ может быть использован для изучения геологического строения месторождения путем сопоставления минералогического состава пластов карбонатов, вскрываемых при бурении скважин, и увязки между собой этих пластов в геологическом разрезе.

Западно-Сибирское геологическое
управление

Цитированная литература

1. Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К.,
2. Система минералогии, II, полутом I, стр. 175, 185, 187, 210, 211.
Vegard L., Skrifter Norske Videnskaps — Akad. Oslo. I Math.-Naturv. Klasse, 2 (1947).

Примечание при корректуре.

Результаты химических анализов, полученные после прочтения настоящего доклада, ставят под сомнение правильность нашего предположения об отсутствии непрерывности в изоморфном ряду $CaCO_3$—$MnCO_3$, так как содержание $FeCO_3$ и $MgCO_3$ в смешанных карбонатах оказалось в некоторых случаях больше, чем мы предполагали. Возможно, что именно присутствием этих карбонатов объясняется наличие разрыва в ряду значений $d_{(10\bar{1}4)}$.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

М. А. БЛОХИН

ДОСТИЖЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА

За период времени, истекший после IV Совещания по применению рентгеновых лучей к исследованию материалов, методы рентгеноспектрального изучения химической связи получили дальнейшее развитие. Как показало Совещание по рентгеновской спектроскопии, созванное в Москве в конце января 1955 г., существенно выросло число учреждений, в которых проводятся рентгеноспектральные исследования.

За этот период выполнен ряд важных экспериментальных и теоретических исследований по тонкой структуре спектров поглощения атомов, молекул ионных кристаллов, по зависимости тонкой структуры от температуры, по спектрам испускания и поглощения ионов в растворах, по исследованию металлов и сплавов, в частности их магнитных превращений, и многие другие. Много сделано и в области конструирования аппаратуры: разработано несколько новых типов совершенных спектрографов с фотографической и ионизационной регистрацией первичных и вторичных рентгеновских спектров, ультрадлинноволновые спектрографы с вогнутыми диффракционными решетками, создана мощная рентгеновская широкофокусная трубка на 200 mA, 50 kV для возбуждения спектров флуоресценции и для изучения спектров поглощения. Существенно были развиты за этот период и методы рентгеноспектрального анализа элементарного состава вещества.

Настоятельная необходимость осмысливания и подытоживания большого экспериментального материала по тонкой структуре рентгеновских спектров, накопившегося за несколько последних лет, определила повышенный интерес к теоретическим вопросам рентгеновской спектроскопии. Особенно большая работа в этом отношении за последние годы проводилась в Советском Союзе. Спецификой этих работ было стремление выяснить принципиальные вопросы тонкой структуры рентгеновских спектров на простейших объектах (газы, растворы) и постепенный переход по мере развития теоретических представлений к более сложным объектам. Исследования в этом направлении, начатые Вайнштейном и Нарбуттом еще в 1945 г., получили особенно большое развитие в последние годы в работах Вайнштейна, Баринского и Нарбутта.

Этими авторами [1] была предложена теория и разработан метод расчета тонкой структуры рентгеновских спектров. В этой теории вырванный в процессе поглощения рентгеновых лучей электрон предполагается движущимся в кулоновском поле поляризованного молекулярного остатка. Последний рассматривается как система, состоящая из заряда ядра поглощающего атома, единичного положительного заряда (дырка в K-оболочке) и из заполненных электронных оболочек этого атома или молекулы, возникших при образовании химической связи. Указанный потенциал приводит, как известно, к образованию системы стационарных уровней энергии с границей, соответствующей потенциалу ионизации.

Такая задача вполне аналогична задаче о движении электрона в поле водородоподобного атома и до конца решена в квантовой механике. В работах Вайнштейна, Баринского и Нарбутта были получены формулы, по-

зволяющие вычислить: энергетическое положение и интенсивность линий селективного поглощения, возникающих при переходе вырванного с K-уровня электрона на любой из стационарных уровней энергии молекулы; истинный край спектра поглощения, возникающего при переходе K-электрона в область непрерывных энергий; форму и ширину линий поглощения, а также форму и интенсивность истинного края спектра поглощения. При этом для расчета конкретного края спектра поглощения молекулы необходимо знать всего лишь один параметр на экспериментальной кривой поглощения — расстояние между первыми двумя линиями поглощения или отношение интенсивностей первой линии поглощения и истинного края спектра поглощения.

При помощи указанного метода расчета были расшифрованы K-края спектра поглощения следующих газообразных атомов и молекул: аргона,

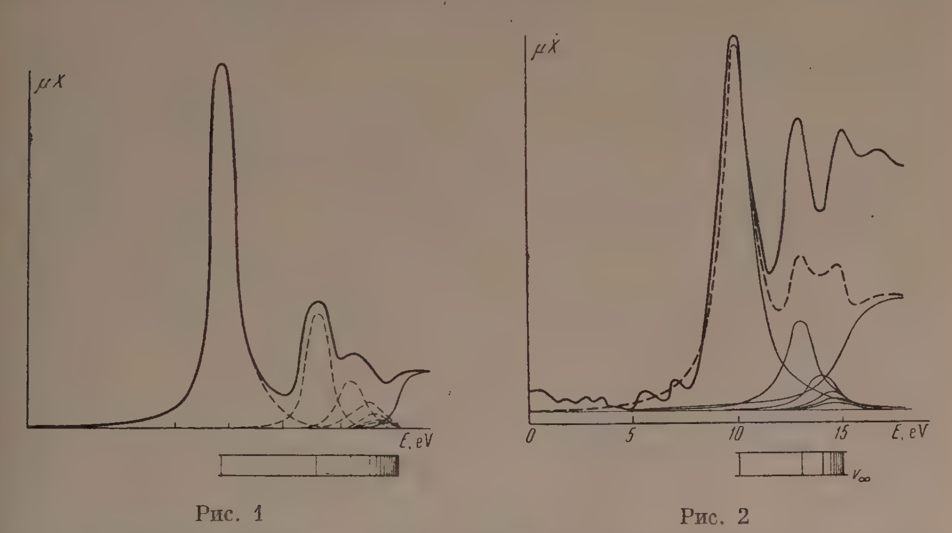


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. K-спектр поглощения неона. Пунктиром показаны линии селективного поглощения np-уровнями, тонкой сплошной линией — истинный край спектра поглощения. Одно деление на оси абсцисс соответствует 1 eV

Рис. 2. K-спектр поглощения серы в CS_2. Жирная линия воспроизводит микрофотометрическую кривую, тонкие кривые представляют линии селективного поглощения и истинный край спектра поглощения. Пунктиром показана суммарная теоретическая кривая

хлора в HCl, серы в H_2S и CS_2, германия в GeH_4 и Ge_2H_6. Кроме того, удалось объяснить специфический характер K-краев спектра поглощения Kr, Xe, Br в молекулах HBr и Br_2, Cl в молекуле Cl_2. В настоящее время рассмотренный выше метод с успехом применяется в работах по исследованию тонкой структуры рентгеновских спектров за рубежом. Так, воспользовавшись этим методом, чешский физик Бачковский [2] расшифровал тонкую структуру полученного им экспериментально рентгеновского спектра поглощения Ne. Рис. 1 иллюстрирует полученные им результаты.

Как показывает опыт, рассматриваемая теория позволяет с таким же успехом разобраться и в структуре основного края поглощения атомов, входящих в состав сложных молекул, не содержащих других тяжелых атомов, кроме поглощающего. В этом можно убедиться при рассмотрении рис. 2.

Несколько более сложно обстоит дело с молекулами, в состав которых входит несколько тяжелых атомов. В этом случае тонкая структура основного края спектра поглощения должна состоять из нескольких серий линий поглощения, обусловленных переходами вырванного в процессе поглощения K-электрона на возбужденные уровни молекулы, содержащие волновые функции каждого из компонентов. Что это так, было впервые по-

казано Вайнштейном, Баринским и Нарбуттом [3] на примере K-спектров поглощения K и Cl в кристалле KCl и позднее Нарбуттом [4], экспериментально исследовавшим K-спектры поглощения Zn и Br в молекуле $ZnBr_2$. С этой точки зрения становится также понятным появление некоторых, не предусмотренных простейшим вариантом теории добавочных максимумов в пределах тонкой структуры основного края спектра поглощения Ge в молекулах $GeCl_4$ и $GeBr_4$ и S в молекуле CS_2.

Переходы вырванного в процессе рентгеновского поглощения электрона на возбужденные уровни молекулы, определяющие (по Вайнштейну, Баринскому и Нарбутту) структуру основного края спектра поглощения атомов в молекуле, находят прямое отражение и в эмиссионном спектре. Это было доказано авторами на примере эмиссионного спектра газообразного Zn, происхождение слабых линий в спектре которого долгое время оставалось неясным. То же самое было недавно показано другими исследователями [5] на примере тонкой структуры эмиссионных полос атомов углерода в ряде его соединений.

Боровский и Баринский [6] исследовали $M_{\mathrm{IV,\,V}}$-, M_{III}- и L_{III}-края спектра поглощения U в кристаллах UO_2 и UO_3 и изучили строение электронной оболочки U в этих соединениях. Полученные ими данные оказались в хорошем согласии с магнитными и оптическими данными. Специфическая структура $M_{\mathrm{IV,V}}$-спектров, характеризующихся исключительно яркой линией поглощения со стороны малых энергий, обусловленной захватом электронов $5f$-уровнями U, явилась дополнительным подтверждением принадлежности U к группе актинидов. Разработанная ими методика съемки спектров в различных сериях с учетом правил отбора позволила исследовать влияние химической связи на тонкую структуру спектров поглощения и доказать, что химическая связь между U и O в соединениях шестивалентного U, включающих ураниловую группу, так называемая «ураниловая связь», обусловлена $6d$-уровнями U. Кроме того, на основании изучения этими авторами характера распределения по состояниям заполненных и возбужденных уровней электронов в кристаллах UO_2 и UO_3 удалось построить энергетическую схему этих кристаллов.

Баринский [7] исследовал $M_{\mathrm{IV,V}}$-спектры Th в соединениях и показал, что в Th происходит заполнение $5f$-оболочки. Имея в виду спорность вопроса о принадлежности Th к группе актинидов, это наблюдение автора можно рассматривать в качестве веского подтверждения такого взгляда.

Исследование Баринским L_{III}- и K-спектров поглощения Mo в молибденовокислом аммонии, молибдоцианиде калия и молибдените позволило показать, что резкое различие между спектрами молибденовокислого аммония, с одной стороны, и молибдоцианида калия и молибденита, с другой, объясняется участием $4d$-уровней Mo в химической связи в двух последних соединениях. Этот вывод находится в полном согласии с магнитными и рентгенографическими данными.

Применение рассмотренного выше метода Вайнштейна, Нарбутта и Баринского к анализу структуры основного K-края спектра поглощения ионов Zn, Cu, Ni и Mn в растворе [1] позволило авторам свести эту задачу к разложению края спектра поглощения иона со структурой благородного газа. Основное отличие от случая свободной молекулы заключается здесь в том, что заряд атомного остатка после K-ионизации равен не единице, а трем, а мультиплетная структура np-термов этих ионов, обусловленная штарк-эффектом в молекулярном поле растворителя, искажает дисперсионную форму линий поглощения. Следует отметить, что, помимо расшифровки спектров поглощения молекул, предложенный Вайнштейном, Баринским и Нарбуттом метод дает возможность вычислить [1] потенциал ионизации и поляризуемость нормальных и возбужденных молекул и ионов в растворе, энергию K-состояния поглощающего атома и те изменения, которыми сопровождается его вступление в химическую связь с соседом по соединению.

Позднее Вайнштейн и Кавецкий [8] исследовали экспериментально *K*-спектры поглощения ионов Zn, Cu и Ni в водных и неводных растворах и обнаружили влияние типа растворителя на структуру спектра поглощения. Расчет спектров проводился при помощи изложенного выше метода, уточненного Вайнштейном [9] применительно к спектрам поглощения ионов в растворах, где мультиплетное расщепление термов связывалось автором с линейным штарк-эффектом, обусловленным молекулами растворителя. При этом Вайнштейн и Кавецкий обнаружили линейную зависимость между протяженностью спектра ионов Zn и Cu и величиной дипольного момента молекул растворителя. К. И. Нарбутт [10] экспериментально исследовал зависимость *K*-спектров поглощения ионов Zn в растворе от химического состава соли, концентрации раствора, природы растворителя и типа иона, образующегося в растворе. Расчет спектров поглощения проводился тем же методом и в случае хлористого цинка позволил установить соответствие между изменением ширины линии поглощения, обусловленной линейным штарк-эффектом, и величиной дипольного момента молекул растворителя. Спектр поглощения иона Zn^{2+} в водном растворе и его расчет иллюстрируются рис. 3. Для ионов более сложного состава (типа комплексов) наблюдается дополнительное расщепление спектральных линий, связанное с полем присоединенных групп NH_3, OH и CN. К. И. Нарбутт исследовал также эффект замерзания раствора хлористого Zn в глицерине и обнаружил, что замерзание раствора сопровождается сильным расщеплением уровней ионов Zn и что переход от жидкого состояния к твердому происходит не непосредственно, а через промежуточное состояние, соответствующее промежуточной температуре.

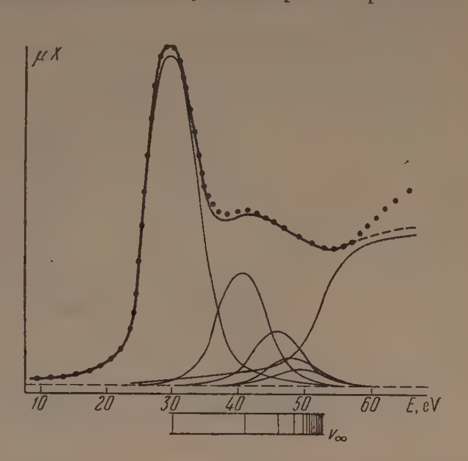


Рис. 3. *K*-спектр поглощения ионов Zn^{2+} в нормальном водном растворе. Точками показаны экспериментальные данные, тонкие кривые — линии селективного поглощения, жирная линия — суммарная теоретическая кривая

В дальнейшем Вайнштейн, Баринский и Нарбутт [3] использовали предложенный ими метод для расшифровки K-спектров поглощения K и Cl в кристалле KCl. При этом в спектре каждого из компонентов кристалла авторам удалось обнаружить две серии узких линий поглощения с общим пределом, совпадающим с границей непрерывного поглощения. Для вычисления положений и относительной интенсивности линий каждой из серий оказались пригодными формулы, полученные ранее для молекул газов. Анализ спектров поглощения и эмиссионных линий K и Cl позволил воссоздать энергетическую схему кристалла KCl и предсказать структуру ультрафиолетового спектра этого кристалла. Последняя оказалась в хорошем согласии с оптическими данными. Использование Вайнштейном, Баринским и Нарбуттом [11] качественных выводов, следующих из их теории, позволило удовлетворительно объяснить ряд фактов, касающихся спектров поглощения переходных элементов с дефектами в *d*- и *f*-оболочках в различных сериях, а также предсказать структуру оптического спектра поглощения Sm. Эти выводы оказались в хорошем согласии с опытными данными.

Другая теория рентгеновских спектров поглощения и испускания ионных кристаллов, в частности KCl, развита А. И. Костаревым [12]. Согласно этой теории начальная область *K*-поглощения ионов K^+ и Cl^- обусловлена переходами *K*-электронов этих ионов на обобщенные уровни и зоны всей

решетки, что объясняет сходство обоих спектров и позволяет дать интерпретацию отдельных максимумов. При этом учитывается возможность переходов K-электрона в высшую заполненную зону $3p$ Cl^-, так как под действием рентгеновых лучей, при некогерентном рассеянии их, эта зона частично освобождается. Учитываются также переходы на локальные уровни, обусловленные дефектами структуры, например дислоцированными ионами Cl^-, и уровни F-центров. Один из максимумов приписывается переходам K-электрона в зону проводимости кристалла и на локальные уровни «прилипания». Начало сплошного поглощения соответствует порогу внешнего фотоэффекта.

Сопоставляя линии испускания K и Cl в KCl с максимумами тонкой структуры их спектра поглощения, Костарев считает, что можно провести между ними однозначное соответствие. Однако при этом оказывается, что эмиссионные линии, в частности и коротковолновые сателлиты, сдвинуты в сторону меньших энергий по отношению к соответствующим максимумам спектра поглощения. Этот сдвиг Костарев объясняет следующим образом. На рис. 4 представлена зависимость энергии E внутреннего K-уровня и наружного свободного p-состояния от междуионного расстояния r. Пунктирная кривая p соответствует нормальному иону, сплошная кривая p^* — тому же иону с одной вакансией в K-оболочке. Левая стрелка показывает переход электрона в процессе K-поглощения. При этом поглощенная энергия равна $h\nu_a$. После перехода поглощающий ион оказывается в метастабильном состоянии, происходит локальное изменение расстояний r_0 соседних ионов от поглощающего на величину δ, часть энергии возбужденного состояния переходит в теплоту. После перехода данного участка решетки в новое, равновесное состояние происходит эмиссионный переход, показанный на рис. 4 правой стрелкой. Этому переходу соответствует энергия $h\nu_e < h\nu_a$, что и обнаруживается при сопоставлении рентгеновских спектров поглощения и испускания ионных кристаллов.

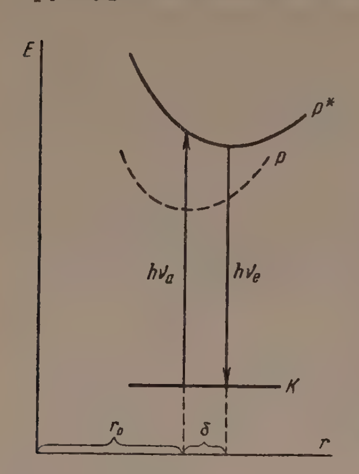


Рис. 4. Зависимость энергии E электронных уровней ионов в решетке от междуионного расстояния r

По ряду вопросов теории тонкой структуры спектров поглощения сложных молекул и твердых тел между А. И. Костаревым и И. Б. Боровским [13], с одной стороны, и Вайнштейном, Нарбуттом и Баринским [14], с другой,— возникла в печати дискуссия, которая много способствовала развитию теории спектров поглощения молекул и ионных кристаллов.

Интересные данные получены М. А. Блохиным [15] при исследовании рентгеновских K-спектров поглощения и испускания титана и L_{II}-, L_{III}-спектров поглощения бария в титанате бария, представляющем собой диэлектрик с решеткой типа перовскита. Оказалось, что $3d$-полоса титана расщепляется по крайней мере на три полосы, т. е. вырождение $3d$-состояний частично снимается. Одна из этих полос заполнена электронами, две другие — свободны. Компоненты этих свободных $3d$-полос титана вместе с $5d$-полосой бария образуют одну обобщенную d-полосу решетки титаната бария.

На рис. 5 представлены K-спектры поглощения титана и эмиссионная линия K_{β_5} в $BaTiO_3$. Ращепление $3d$-полосы хорошо заметно. На этом же рисунке нанесен и L_{II}-спектр поглощения бария, представляющий собой одну узкую линию поглощения. Этот спектр искусственно смещен в сторону меньших энергий на величину разности энергий внутренних уровней,

т. е. уровней Ва L_{II} и Ti K. Основной подъем кривой K-поглощения титана соответствует дипольным переходам в $4p$-полосу и обнаруживает два максимума, соответствующие, повидимому, ионам титана различной зарядности. Можно предположить, что первый из этих максимумов соответствует однозарядным ионам Ti^{+}, второй — двухзарядным ионам Ti^{2+}.

Много ценных исследований выполнено советскими рентгеноспектроскопистами и теоретиками по исследованию металлов и сплавов. На ос-

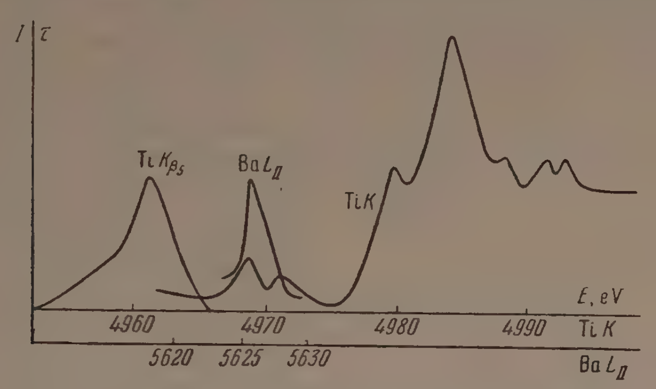


Рис. 5. K-спектр поглощения титана, эмиссионная линия TiK_{β_5} и L_{II}-спектр поглощения Ва в $BaTiO_3$

нове разработанной С. В. Вонсовским модели взаимодействующих внутренних d- и внешних p-электронов переходных металлов А. В. Соколов [16] произвел расчет плотности состояний электронов приводимости в ферромагнитных кристаллах. Расчет показал, что эта плотность является функцией самопроизвольной намагниченности, а следовательно, зависит от температуры. Таким образом, теория предсказывает аномальный (температурный) ход плютности электронных состояний в ферромагнитном кристалле по сравнению с неферромагнитным.

В рамках той же модели произведено теоретическое рассмотрение вопроса о поглощении и испускании рентгеновых лучей ферромагнитными металлами [17]. Из этой теории следует, что испускание и поглощение рентгеновых лучей должно зависеть от величины самопроизвольной намагниченности ферромагнитного металла. Вблизи точки Кюри эта зависимость имеет простой квадратичный характер. Расчет также показывает, что кривая интенсивности K-излучения металла в ферромагнитном состоянии должна быть расположена несколько выше кривой в отсутствие намагниченности. Поэтому характер рентгеновского спектра должен претерпевать заметное изменение при переходе через точку ферромагнитного превращения. Соответствующие две кривые представлены на рис. 6. По ординате отложено произведение плотности состояний $N(E)$ на вероятность перехода $P(E)$.

Рис. 6. Зависимость произведения NP от энергии E для ферромагнитных металлов: 1 — ферромагнитное состояние, 2 — парамагнитное состояние, 3 — по модели свободных электронов

Указанный А. В. Соколовым аномальный температурный эффект еще не исследован экспериментально. Самый ход кривых, представленных на рис. 6, существенно отличается от экспериментальных кривых, полученных для элементов переходных групп, в частности и для ферромагнитных элементов. Однако непосредственно определяемая по данным эксперимента зависимость интенсивности спектра испускания или коэффициента по-

глощения от энергии фотона еще не дает вида функции $N(E)\,P(E)$, так как экспериментальные кривые искажены, во-первых, благодаря конечной разрешающей силе аппаратуры и, во-вторых, благодаря конечной ширине внутреннего уровня атома, на который или с которого совершают переход внешние электроны атома.

Для нахождения зависимости $N(E)\,P(E)$ по данным эксперимента необходимо найти прежде всего функцию искажения, что может быть сделано для любой аппаратуры с использованием данных, полученных на двухкристальном спектрометре. Зная искажение, можно затем восстановить истинную форму кривой $N(E)\,P(E)$. Эта задача практически решена в работе М. А. Блохина [18], использовавшего гармонический анализ для решения интегрального уравнения, связывающего форму экспериментальной кривой с формой кривой $N(E)\,P(E)$. Применение этого метода к K-спектрам поглощения и испускания металлического никеля позволило найти кривые $N(E)\,P(E)$ для заполненных электронами и свободных состояний (рис. 7). Эти кривые оказались в резком противоречии с теоретическими расчетами кривой плотности состояний металлического никеля, основанными на одноэлектронной модели. Ширина $3d$-полосы как в заполненной, так и в свободной ее части оказалась в несколько раз больше теоретической; вместо предсказываемых теорией двух максимумов в заполненной части обнаружен лишь один максимум. Одновременно выяснилось, что ширина свободной части $3d$-полосы слишком мала для того, чтобы начальную область кривой поглощения можно было апроксимировать арктангенсоидой. Отсюда следует, что определение обычным способом ширины K-уровня в случае элементов переходных групп не может дать точного результата и такие данные, полученные в ряде работ ранее, являются ошибочными. Между тем, нахождение кривой $N(E)\,P(E)$ по экспериментальным данным требует знания ширины внутреннего уровня атома. Поэтому определение этой ширины является весьма важной задачей. Пути решения ее в настоящее время только намечаются. Многое в этом отношении смогут дать исследования спектров паров металлов.

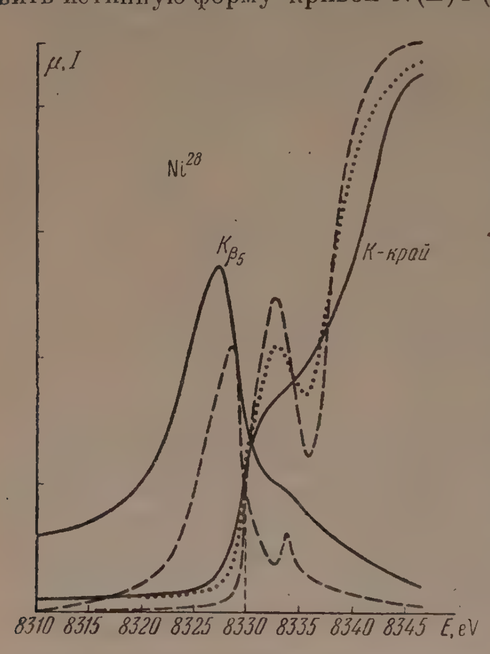


Рис. 7. Сплошные кривые представляют форму полосы K_{β_5} спектра испускания металлического никеля и его K-края поглощения. Пунктиром показана та же кривая K-края поглощения, но после исправления искажений вызванных аппаратурой. Штриховыми линиями изображены кривые $N(E)P(E)$

При сопоставлении кривой свободных состояний никеля (рис. 7) с теоретическими кривыми (рис. 6), полученными А. В. Соколовым, обнаруживается поразительное сходство этих кривых. Это указывает на существенный шаг вперед в области теории металлов, на успехи модели взаимодействующих внутренних d- и внешних p-электронов переходных металлов.

Перейдем теперь к исследованиям сплавов по рентгеновским спектрам. Большой интерес представляет исследование сплавов железа с хромом, выполненное В. А. Казанцевым [19, 20]. В этой работе исследованы длина волны, ширина и форма полосы K_{β_5}

пектра испускания железа и хрома в сплавах разного состава, ри температурах выше и ниже точки Кюри, при $\alpha \to \sigma$-фазовом ревращении. При переходе через точку Кюри, а также при переходе через линию магнитного превращения диаграммы состояний с зменением концентрации компонентов сплавов Fe-Cr обнаружены иденичные изменения: ферромагнитное состояние характеризуется в обоих лучаях большей длиной волны коротковолновой ветви полосы K_{β_5} у келеза и меньшей — у хрома; ширина этой полосы в ферромагнитном состоянии у железа меньше, а у хрома больше; интенсивность полосы в феромагнитном состоянии у железа значительно больше, чем в парамагнитом состоянии; интенсивность полосы хрома мало изменяется. Отсюда Казанцев делает заключение о том, что при переходе из ферромагнитного состояния сплава в парамагнитное состояние имеет место переход некоторой асти электронов из $3d$-оболочки хрома в $3d$-оболочку железа, что и приодит к изменению магнитного состояния сплава.

Переход сплава с 52,38% Fe из α-фазы в σ-фазу был осуществлен лительным изотермическим отжигом. Обнаружено, что в σ-фазе полоса K_{β_5}-железа смещена в коротковолновую сторону. Ширина K_{β_5} в σ-фазе железа значительно возрастает, у хрома уменьшается по сравнению с α-азой. Интегральная интенсивность полосы в σ-фазе увеличивается в ,5 раза у железа и уменьшается почти в два раза у хрома. Все это привоит Казанцева к заключению о том, что при длительном изотермическом тжиге происходит переход значительной части $3d$-электронов хрома $3d$-оболочку железа. Это существенно изменяет взаимодействие атомов келеза и хрома, что и вызывает коренное изменение структуры сплава: счезает ферромагнитность, появляется хрупкость, возрастает твердость, 35—40 раз уменьшается электрспроводность.

Большой интерес представляет ряд работ, посвященных выяснению оли малых примесей в сплавах металлов переходной группы железа.

В работах С. М. Каральника и И. Я. Дехтяра [21, 22] изучены K-спектры поглощения всех компонентов двойных и тройных сплавов. Обнаружено ущественное смещение K-края спектра поглощения основного компонента плава при наличии всего 1 % различных примесей. Отмечается, что смещения краев спектров поглощения всех компонентов сплава по сравнению чистыми металлами происходят в одну и ту же сторону: длина волны края сплаве всегда уменьшается. Как отмечают Дехтяр и Каральник, эти данные не могут быть объяснены на основе зонной теории металлов. Авторы водят предположение о существовании локальных искажений, вызыаемых атомами примеси: электроны этих атомов не распределяются по сему объему сплава, а концентрируются в ближайшем окружении атомов римеси. Такие микрообъемы можно рассматривать как некоторые квазиимические образования. Таким образом, в разбавленных твердых раствоах можно ожидать существования двух энергетически не эквивалентных остояний атомов основного компонента сплава: часть этих атомов вовлеена в связь с атомами примеси, другая часть находится вне областей лоальных искажений. Наложение двух краев спектра поглощения, соответтвующих этим двум состояниям, и приводит к общему существенному мещению края. Каральник делает также заключение о вероятном наложении в этих сплавах на обыкновенную металлическую связь иного взаимодействия, близкого к ионному. Он указывает также на существенное значение перераспределения электронов между взаимодействующими атоами компонентов сплава, что приводит к изменению числа дырок в $3d$-олосах этих атомов.

В работе С. А. Немнонова и В. А. Трапезникова [23] произведено исследование K-спектров поглощения железа в сплавах Fe-Al (3 и 7% Al) Fe-Si (2 % S). Установлено, что добавка к железу 3 % Al и 2% Si (по тдельности) приводит к смещению K-края поглощения железа в коротковолновую сторону от 1 до 1,5 eV. Выявлено также заметное уменьшение

контрастности тонкой структуры поглощения железа при наличии в нем 3% Al и 2% Si.

На основании анализа этих данных, результатов работы Дехтяра и Каральника, а также исходя из особенностей диаграмм состояния исследованных сплавов, Немнонов и Трапезников приходят также к выводу о том, что в первичных ненасыщенных твердых растворах, граничащих с резко выраженными интерметаллическими соединениями, могут образовываться в отдельных микроучастках кристаллической решетки квазихимические образования с повышенной концентрацией растворенного элемента по сравнению с его средней концентрацией, приходящейся на весь объем сплава.

Таким образом, вместо статистически равномерного распределения атомов растворенного элемента, в ряде ненасыщенных твердых растворов можно ожидать существования при определенных условиях термообработки значительной концентрационной неоднородности, которая может вызвать существенное изменение и в электронной структуре сплава, а значит, приводить и к изменениям его физико-механических свойств.

Такие квазикомплексы являются как бы прообразом ближайшего по составу интерметаллического соединения, близким к нему по составу и когерентно связаны с решеткой твердого раствора.

В этой связи следует отметить интересные работы А. Г. Лесника [24], в которых приводятся доказательства таких концентрационных неоднородностей для отдельного случая системы железо—хром.

Однако в этой области следует сделать еще очень многое, чтобы разобраться в этих важных для теории и практики явлениях.

Подводя итоги обзора рентгеноспектральных работ в области исследования вещества, выполненных за последние три года, мы можем с удовлетворением заметить, что за этот период в целом ряде направлений нашими учеными выполнены значительные работы. Следует, однако, отметить и ряд областей рентгеноспектральных исследований (получивших в последние годы значительное развитие за рубежом), которые нам необходимо в ближайшее время освоить. Здесь прежде всего следует отметить работы [25] по методу изохромат — третьему направлению рентгеновской спектроскопии, позволяющему исследовать свободные от электронов состояния в твердых телах. Этот метод состоит в том, что изучается зависимость интенсивности определенной линии спектра от приложенного к рентгеновской трубке напряжения вблизи потенциала возбуждения внутреннего уровня атома. Применение весьма стабильного, хорошо сглаженного напряжения позволило получить вдвое более высокую разрешающую силу по сравнению со спектрами поглощения при работе на двухкристальном спектрометре. Применение метода изохромат к исследованию структуры свободных уровней элементов переходной группы железа обнаружило ряд новых деталей, не выявленных ранее по спектрам поглощения.

Необходимо также развить работы по бескристальным методам исследования рентгеновских спектров. Соединение метода изохромат в области мягких рентгеновских спектров с электронной дифференциальной схемой [26] позволило получить на экране осциллографа изображение кривой распределения интенсивности по ширине эмиссионной полосы и фиксировать эту кривую за промежуток времени 1/25 сек, при весьма высокой разрешающей силе. При этом лучи рентгеновской трубки регистрируются непосредственно специальным фотоэлектрическим устройством. На трубку подается постоянное стабилизованное напряжение, немного меньшее потенциала возбуждения внутреннего уровня атома. На это напряжение накладывается переменное напряжение пилообразной формы.

В ряде работ показано, что применение электронной схемы одноканального анализатора импульсов к пропорциональному счетчику [27] или к сцинтилляционному счетчику позволяет при действии на счетчик прямого пучка рентгеновых лучей исследовать распределение интенсивности вдоль

спектра. Этот метод отличается небольшой разрешающей силой, однако может быть использован в некоторых случаях: при рентгеноспектральном элементарном анализе, при исследованиях коэффициента выхода флуоресценции и т. д.

Следует также обратить внимание на развитие исследований при помощи двухкристального спектрометра, на конструирование таких приборов, а также на более широкое применение спектрографов с диффракционными решетками.

Для развития этих работ и создания соответствующей аппаратуры необходимо, во-первых, содружество рентгеноспектроскопистов с работниками в области конструирования электронной аппаратуры, во-вторых, постановка производства соответствующей комплектной аппаратуры. Для этого у нас имеются все необходимые данные, следует лишь разрешить необходимые организационные вопросы.

В заключение я хочу искренне поблагодарить Э. Е. Вайнштейна, К. И. Нарбутта, Р. Л. Баринского, С. А. Немнонова и А. В. Соколова за материалы, предоставленные ими в мое распоряжение и существенно облегчившие мою работу по составлению настоящего обзора.

Ростовский гос. университет
им. В. М. Молотова

Цитированная литература

1. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., ЖЭТФ, 23, 593 (1952).
2. Bačkovský J., Českosl. časop. fys., 4, 118 (1954).
3. Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., Баринский Р. Л., ДАН СССР, 82, 701 (1952).
4. Нарбутт К. И., ДАН СССР, 93, 21 (1953).
5. Bačkovský J., Českosl. časop. fys., 4, 300 (1954).
6. Боровский И. Б., Баринский Р. Л., Изв. АН СССР., Серия физич., 15, 225 (1951).
7. Баринский Р. Л., Автореф. диссерт., ИГН, АН СССР, М., 1951.
8. Вайнштейн Э. Е., Кавецкий В. С., ДАН СССР, 91, 775 (1953).
9. Вайнштейн Э. Е., ДАН СССР, 91, 1059 (1953).
10. Нарбутт К. И., ЖЭТФ, 26, 208 (1954).
11. Баринский Р. Л., Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., ДАН СССР, 83, 199 (1952).
12. Костарев А. И., ЖЭТФ, 22, 628 (1952).
13. Костарев А. И., Боровский И. Б., ЖЭТФ, 26, 377 (1954).
14. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., ЖЭТФ, 27, 521 (1954).
15. Блохин М. А., ДАН СССР, 95, 965 (1954).
16. Соколов А. В., Ципис С. М., ЖЭТФ, 28, 321 (1955).
17. Соколов А. В., ЖЭТФ, 28, 326 (1955).
18. Блохин М. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 142 (1956).
19. Блохин М. А., Физика рентгеновских лучей, стр. 311 и 332.— ГИТТЛ, М., 1953.
20. Казанцев В. А., ДАН СССР, 101, 477 (1955).
21. Каральник С. М., Автореф. диссерт., КГУ, 1952.
22. Дехтяр И. Я., Каральник С. М., ДАН СССР, 88, 277 (1953).
23. Немнонов С. А., Трапезников В. А., Труды Института физики металлов УФАН, вып. 16, 123 (1955).
24. Лесник А. Г., в сб. «Вопросы физики металлов и металловедения», стр. 118 и 123.— Изд. АН УССР, Киев, 1954.
25. Nilsson A., Ark. fys., 6, 513 (1953).
26. Shinoda G., Suzuki T., Kato S., Phys. Rev., 95, 840 (1954).
27. Jaffe A. A., Bull. Res. Council Israel, 3, 316 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

К. И. НАРБУТТ

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ *K*-КРАЯ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ ГАЛОГЕНИДОВ ГЕРМАНИЯ

Тонкая структура *K*-края спектра поглощения молекулы четыреххлористого германия явилась предметом многократных экспериментальных и теоретических исследований [1—4]. Эти исследования характеризуются двумя особенностями:

1) в экспериментальных исследованиях была детально изучена лишь структура *K*-края спектра поглощения самого германия, структура *K*-края спектра поглощения галоида не исследовалась;

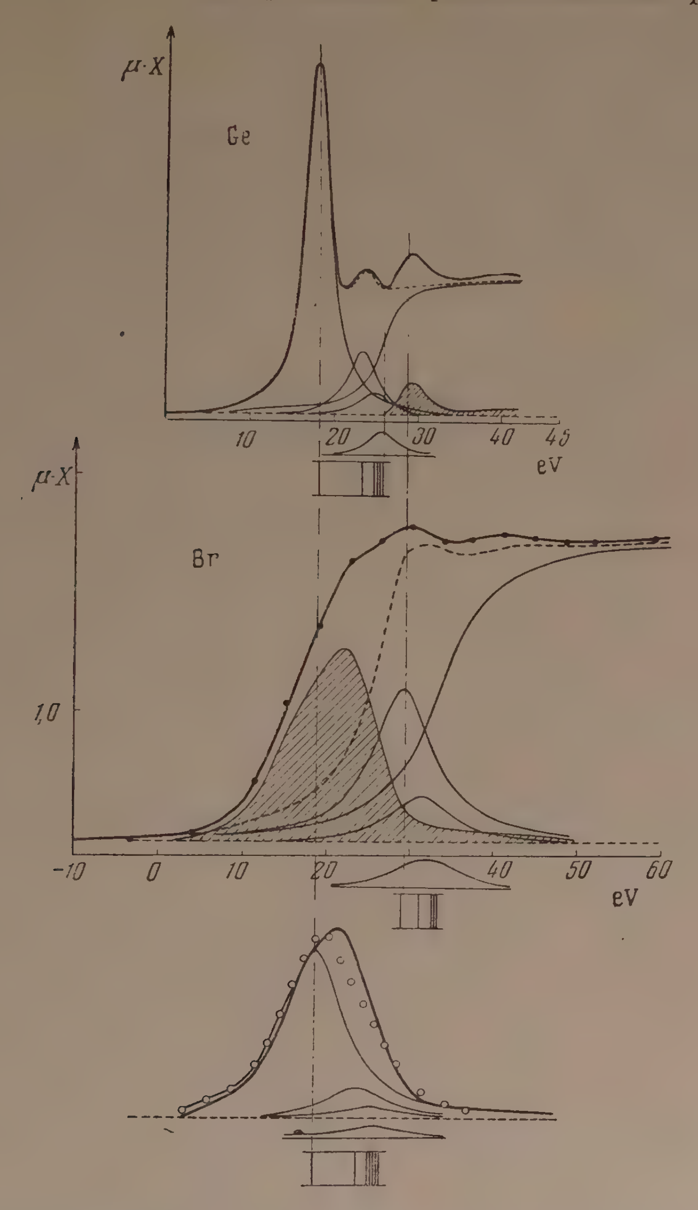
2) теоретические работы были посвящены расчету структуры *K*-края спектра поглощения германия на основе теории Кронига — Петерсена, причем все без исключения флюктуации коэффициента поглощения трактовались в этих работах как элементы тонкой структуры спектра в смысле Кронига — Петерсена. Несмотря на дальнейшие усовершенствования теории Кронига — Петерсена (Костарев, Корсон [5, 6]), согласие этой теории с экспериментом оставалось неудовлетворительным.

В 1951 г. автором совместно с Э. Е. Вайнштейном и Р. Л. Баринским [7] была впервые предложена другая, отличная от общепринятой, интерпретация *K*-спектра поглощения германия, входящего в состав молекулы $GeCl_4$, при которой первые наиболее интенсивные флюктуации коэффициента поглощения связывались с переходом *K*-электрона на возбужденные уровни молекулы. Однако в этом первоначальном варианте интерпретации спектра поглощения германия, входящего в состав молекулы $GeCl_4$, не находил удовлетворительного объяснения третий максимум поглощения, так как не был учтен один важный, но не известный в то время факт, заключающийся в том, что *K*-спектр поглощения каждого из компонентов, образующих молекулу, в общем случае представляет собой наложение двух серий линий поглощения. В связи с результатами исследований автора по *K*-спектрам поглощения молекулы $ZnBr_2$ [8] (показавшими, что исследование спектров поглощения обоих компонентов позволяет успешно расшифровать структуру сложных спектров, выявив упомянутые выше серии) возникла настоятельная необходимость исследовать структуру *K*-края спектра поглощения галоида в молекулах галогенидов германия.

Следует отметить, что, как было показано в работе [3], *K*-спектры поглощения Ge, входящего в состав молекулы $GeCl_4$ и молекулы $GeBr_4$ вполне аналогичны. Учитывая это обстоятельство и вместе с тем желая избежать некоторых экспериментальных трудностей, возникающих при исследовании *K*-спектра Cl, входящего в состав молекулы $GeCl_4$, мы остановились на исследовании *K*-спектра брома, входящего в состав молекулы $GeBr_4$.

При исследовании нами была использована разработанная автором ранее [9] экспериментальная техника съемки рентгеновских спектров поглощения парообразных объектов. В кварцевый поглотитель с тонкостенными окнами было помещено 155 мг бромистого германия. Опыт проводился при температуре 300°. Эффективная длина поглотителя — 26 см, объем поглотителя — 220 см³. Был использован фокусирующий рентге-

новский спектрограф с изогнутым по радиусу 1000 мм кристаллом кварца. Отражения получались от системы плоскостей (13$\bar{4}$0). Дисперсия составляла 2,46 XE мм$^{-1}$. Ширина щели, расположенной на фокальном



K-спектры поглощения молекулы $GeBr_4$ и анализ их структуры. Жирные сплошные линии — экспериментальные кривые поглощения; тонкие линии — линии селективного поглощения и истинные края; пунктирные линии — суммарные теоретические кривые основной серии данного компонента. Заштрихованы суммы побочных серий, равные разности между экспериментальной кривой и теоретической. Точками отмечена теоретическая суммарная кривая побочной серии в спектре брома

круге спектрографа перед регистрирующим устройством, составляла 0,05 мм, что соответствует 1,8 eV. В качестве регистрирующего устройства был использован газовый счетчик. Экспериментальные точки снимались с интервалом 0,1 мм. На каждой точке отсчитывалось не менее 10 000 импульсов. В качестве источника излучения с непрерывным рентгенов-

ским спектром была использована рентгеновская трубка БФВ-70 с вольфрамовым анодом [10].

Было получено несколько экспериментальных кривых K-спектра поглощения брома, входящего в состав молекулы $GeBr_4$. Приведенная на рисунке кривая представляет собой результат усреднения нескольких экспериментальных кривых поглощения.

В основу интерпретации полученного спектра было положено представление [8] о том, что наблюдаемый спектр представляет собой суперпозицию двух серий линий селективного поглощения — основной и побочной. Расчет основной серии в K-спектре Ge, входящего в состав молекулы $GeBr_4$, был проведен на основании экспериментально измеренного [4] расстояния (5,5 eV) между первыми двумя максимумами поглощения в предположении, что они соответствуют переходам $1s \to 5p$ и $1s \to 6p$ соответственно.

Расчет по методу, описанному в работе [11], приводит к значению эффективного главного квантового числа для германия $n^*_{Ge} = 1{,}34$. На основании этого значения была построена серия линий селективного поглощения, отмеченная на рисунке тонкими сплошными линиями. Суммарная кривая поглощения для основной серии отмечена на рисунке пунктиром. После вычитания этой кривой из экспериментальной получается заштрихованный остаток, представляющий собой суммарную кривую поглощения побочной серии. Таким образом уже анализ спектра самого германия дает две реперные точки (начало основной серии и центр тяжести побочной) для последующего правильного совмещения спектра германия со спектром брома. Полученный в настоящей работе K-спектр поглощения брома, входящего в состав молекулы $GeBr_4$, приведен в центральной части рисунка. При этом кривую поглощения брома мы расположили относительно кривой поглощения германия на рисунке так, чтобы максимум побочной серии (заштриховано) в спектре германия совпадал с главным максимумом в спектре брома. Соответствующая осевая линия принималась за начало основной серии в спектре брома. Расчет этой серии проводился методом, изложенным в работе [12]; он приводит к значению эффективного главного квантового числа $n^*_{Br} = 1{,}90$. Построенные на основании этого значения серия линий селективного поглощения (сплошные тонкие линии) и суммарная кривая (пунктир) основной серии в спектре брома показаны в центральной части рисунка. Вычитание суммарной кривой основной серии из экспериментальной кривой дает заштрихованный остаток, представляющий собой суммарную кривую побочной серии в спектре брома. В нижней части рисунка проведено теоретическое построение побочной серии для спектра брома на основании значения $n^*_{Ge} = 1{,}34$. Суммарная кривая для этой серии обозначена точками. Как видно, эта кривая практически совпадает со сплошной кривой, представляющей собой суммарную кривую побочной серии, выделенную из спектра брома.

При выполнении указанных выше построений ширина линий селективного поглощения принималась равной 4,5 eV для спектра германия и 9,1 eV для спектра брома, что связано с большей шириной K-состояния у брома.

Проведенный нами анализ K-спектров поглощения молекулы $GeBr_4$ позволяет сформулировать следующие выводы.

1. K-спектр поглощения германия, входящего в состав молекулы $GeBr_4$, содержит две серии линий селективного поглощения: основную, характеризуемую значением $n^*_{Ge} = 1{,}34$, и побочную, сильно подавленную серию, характеризуемую значением $n^*_{Br} = 1{,}90$.

2. K-спектр поглощения брома, входящего в состав молекулы $GeBr_4$, содержит две серии линий селективного поглощения: основную, характеризуемую значением $n^*_{Br} = 1{,}90$, и побочную, характеризуемую значением

Ge = 1,34. При этом в спектре брома основная и побочная серии близки о интенсивности.

3. Не находивший ранее [7] удовлетворительного объяснения третий аксимум поглощения в спектре германия представляет собой побочную ерию, т. е. связан с переходом электрона с K-уровня атома германия на ровни молекулы $GeBr_4$, образованные по преимуществу волновыми функиями атомов брома.

4. Полученные в настоящей работе результаты позволяют считать ешенным вопрос о происхождении третьего максимума поглощения K-спектре германия, входящего в молекулу $GeBr_4$. Тем самым решается опрос, поднятый в дискуссионных статьях [13, 14], в пользу высказаного тогда нами [14] предположения.

Институт геологических наук
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Coster D., Klamer G., Physica, 1, 1889 (1934).
2. Hartree D. R., Kronig R. L., Petersen H., Physica, 1, 895 (1934).
3. Shaw C. H., Phys. Rev., 70, 643 (1946).
4. Glaser H., Phys. Rev., 82, 618 (1951).
5. Костарев А. И., ЖФХ, 20, 1 (1946).
6. Corson E., Phys. Rev., 70, 645 (1946).
7. Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., Вайнштейн Э. Е., ДАН СССР, 79, 49 (1951).
8. Нарбутт К. И., ДАН СССР, 93, 21 (1953).
9. Нарбутт К. И., ДАН СССР, 92, 273 (1953).
0. Нарбутт К. И., Фридман Е. М., Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 136 (1956).
1. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., ЖЭТФ, 23, 593 (1952).
2. Баринский Р. Л., Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., ДАН СССР, 82, 355 (1952).
3. Костарев А. И., Боровский И. Б., ЖЭТФ, 26, 377 (1954).
4. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., ЖЭТФ, 27, 521 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Э. Е. ВАЙНШТЕЙН, И. Б. СТАРЫЙ и М. Н. БРИЛЬ

ЭМИССИОННЫЕ ЛИНИИ K-СЕРИИ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА ТИТАНА В МЕТАЛЛЕ И НЕКОТОРЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

В нашей предыдущей работе [1] была изучена тонкая структура рентгеновских спектров поглощения титана в металле и некоторых его соединениях — трех модификациях окиси, перовските и ильмените. Настоящая статья посвящена изложению экспериментальных данных, относящихся к эмиссионным спектрам этого элемента в тех же соединениях. Исследовались три диаграммные линии титана: K_{α_1}, K_{β_1} и K_{β_5}, и два сателлита — $K_{\beta'}$ и $K_{\beta''}$. Работа была выполнена при помощи фокусирующего вакуумного рентгеновского тубус-спектрографа повышенной разрешающей способности, конструкция которого описана в [2]. Анализатором служила кристаллическая кварцевая пластинка, вырезанная параллельно плоскости ромбоэдра. Постоянная решетки — 3,33 Å. Кристалл изгибался в кристаллодержателе прибора по методу чистого изгиба на четырех опорах [3]; радиус изгиба кристалла — 2,5 м, протяженность отражающей поверхности кристалла — 15 мм; линейная дисперсия спектрографа в рассматриваемой области спектров — 2,5 X мм$^{-1}$. Для предотвращения необратимых изменений испытуемых веществ в процессе возбуждения рентгеновских спектров последние возбуждались методом флуоресценции. Конструкция рентгеновской трубки, использованной при проведении настоящей работы, описана в [2].

Исследуемое вещество помещалось в непосредственной близости от изогнутого кристалла вне трубки — на расстоянии 28 мм от ее анода. Анод — медный, хромированный. Трубка работала при режиме 35 kV и 50 mA. В этих условиях для получения надлежащего почернения K_{β_5} линии ($D = 0,4—0,5$) требовалась экспозиция 20÷25 час. При измерении абсолютных значений длин волн рентгеновских линий титана в металле и соединениях в качестве реперных линий использовались $K_{\alpha_{1,2}}$ линии ванадия. Спектры регистрировались фотографически. Точность, с которой могли быть установлены положения максимумов линий и отдельных точек на их контуре, $\pm$ 0,2 eV.

Полученные в настоящей работе результаты, относящиеся к линиям K_{α_1}, K_{β_5}, $K_{\beta'}$ и $K_{\beta''}$ титана в металле и соединениях, представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1 и 2. Экспериментальные данные, характеризующие форму и относительное положение K_{β_1}-линии титана в металле и соединениях, содержатся в табл. 1. Энергия линии вычислялась по формуле

$$\lg E = 1,09237 - \lg \lambda,$$

в которой λ — длина волны в kX, а E выражено в килоэлектронвольтах.

Приведенные в таблицах и на кривых рис. 1 и 2 цифры представляют собой результаты усреднения данных трех-пяти параллельных опытов.

Рассмотрение полученных экспериментальных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. K_{α_1}-линия титана в рентгеновских спектрах металла и его изученных соединений имеет асимметричную форму с индексом асимметрии 1,4[?] у металла и в среднем 1,19 у всех соединений. Ширина K_{α_1}-линии пр[и]

ереходе от металла к соединениям в пределах точности измерений оста-
тся неизменной.

2. K_{β_1}-линия титана в рентгеновских спектрах металла и его соединений имеет асимметричную форму с более круто спадающей коротковол-овой ветвью. Ее индекс асимметрии, равный 1,70 у металла, при переходе соединениям уменьшается до 1,24 и для всех изученных соединений

Таблица 1

Положение, ширина и индекс асимметрии K_{α_1}- и K_{β_1}-линий рентгеновского спектра титана в металле и соединениях

Вещество	K_{β_1}-линия				K_{α_1}-линия	
	Положение E, eV	ΔE	Относительная ширина	Индекс асимметрии	Относительная ширина	Индекс асимметрии
Ti	4931,5	0	1,00	1,70	1,00	1,42
Перовскит	4930,9	—0,6	1,02	1,25	0,98	1,21
Анатаз	4931,3	—0,2	1,18	1,23	0,99	1,19
Брукит	4931,2	—0,3	1,10	1,25	0,98	1,18
Рутил	4930,8	—0,7	1,29	1,25	1,01	1,20
Ильменит	4930,8	—0,7	1,29	1,24	1,00	1,18

Таблица 2

Положение K_{β_5}- и $K_{\beta''}$-линий рентгеновского спектра титана в металле и соединениях

Вещество	K_{β_5}		$K_{\beta''}$	Примечание
	Положение $\bar{E}$, eV	$\Delta\bar{E}$		
Ti	4962,4	0	—	
Перовскит	4961,6	—0,8	4947,0	
Анатаз	4961,8	—0,6	4947,2	
Брукит	4962,0	—0,4	4947,0	
Рутил	4961,8	—0,6	4946,6	$K_{\beta''}$-линия, повидимому, двойная. Второй максимум — 4951,4 eV
Ильменит	4960,5	—1,9	4945,0	

остается практически неизменным. Ширина K_{β_1}-линии при переходе от металла к соединениям изменяется более сложным образом. Величина та, минимальная у металла и перовскита, возрастает у брукита анатаза и достигает максимального значения у рутила и ильменита. В последнем случае она на 30 % превосходит ширину K_{β_1}-линии титана в металле. Полученные данные указывают также на то, что при переходе от металла к соединениям наблюдается небольшое смещение максимума K_{β_1}-линии в сторону длинных волн. Для анатаза и брукита наблюдаемая величина смещения находится в пределах точности измерений. Для трех же других веществ эта величина выходит за рамки значений ошибок эксперимента и практически одинакова для рутила, перовскита и ильменита.

3. При переходе от металла к соединениям линия K_{β_5} титана испытывает ряд заметных изменений, которые качественно повторяют те, которые уже наблюдались ранее для этой линии у других элементов [4—7]. Резко асимметричная у металла (индекс асимметрии ~1,70), эта линия становится в соединениях практически симметричной. Ширина линии для

всех исследованных веществ (с точностью $\pm 3-4\%$) остается неизменной. Положение максимума линии при переходе от металла к соединениям смещается в сторону длинных волн. При этом, несмотря на то, что валентность атома титана во всех исследованных в работе соединениях одинакова, величина наблюдающегося смещения максимума его K_{β_5}-линии в окислах, перовските и ильмените различна: в окислах и перовските он в среднем равна $0{,}6 \pm 0{,}2$ eV, а в ильмените возрастает до величины, близкой к 2 eV.

4. Особенно резко изменяется при переходе от металла к соединениям линия $K_{\beta''}$. Этот сателлит отсутствует в рентгеновском спектре титана в металлическом состоянии и появляется лишь в соединениях. В последнем случае он располагается с длинноволновой стороны K_{β_5}-линии элемента. Положение максимума $K_{\beta''}$-линии титана в перовските и трех окислах в пределах точности измерений остается неизменным. При переходе же к ильмениту наблюдается значительное смещение максимума этой линии в сторону длинных волн на величину, близкую к 2eV. Интегральная интенсивность $K_{\beta''}$-линии титана во всех изученных нами соединениях составляет ~ 42 % от интенсивности K_{β_5}-линии. Что касается формы и полуширины $K_{\beta''}$-линии, то они во всех случаях (за исключением рутила) практически совпадают с таковыми для K_{β_5}-линии. В рутиле линия $K_{\beta''}$ имеет более сложный контур. Однако сказанное выше остается справедливым для каждой из двух компонент (линии $K_{\beta''_1}$ и $K_{\beta''_2}$ на рис. 1), на которые у рутила может быть разложен экспериментально наблюдающийся контур $K_{\beta''}$-линии. Отношение интенсивностей этих компонент в спектре титана у рутила близко к 1 : 2.

Известно, что, несмотря на ряд попыток [8, 6] выяснить механизм образования сателлита $K_{\beta''}$, его происхождение до сих пор недостаточно ясно. Как уже отмечалось [6], появление этой линии не удается удовлетворительно объяснить ни по одной из существующих теорий образования сателлитов. В связи с этим не безинтересно отметить, что многие из обнаруженных в настоящей работе особенностей поведения этой линии титана в металле и в соединениях, так же как и некоторые более ранние наблюдения [6], относящиеся к $K_{\beta''}$-линии хрома различной валентности в соединениях, могли бы найти простое и единообразное объяснение, если предположить, что $K_{\beta''}$-линия, в отличие от близкой к ней по происхождению линии K_{β_5}, возникает в соединениях в результате относительно менее вероятного, чем переход в пределах одного атома, перехода электронов с периферийных уровней энергии атомов кислорода соответствующей симметрии на свободные K-уровни атомов титана*.

С этой точки зрения стали бы совершенно понятными: а) резкая зависимость относительной интенсивности $K_{\beta''}$-линии от характера химической связи поглощающего атома в соединении и отсутствие этой линии вообще в спектре металла; б) постоянство отношения интенсивностей K_{β_5}- и $K_{\beta''}$-линий в различных соединениях, в которых валентность и характер связи поглощающего атома остаются неизменными, и пропорциональное возрастание этого отношения при возрастании валентности, которое было отмечено для хрома Блохиным**; в) сходство формы и ширины $K_{\beta''}$- и K_{β_5}-линий в соединениях и даже такие относительно тонкие детали в изменении формы $K_{\beta''}$-линии в соединениях, которые наблюдались нами в случае рутила; раздвоение этой линии в рутиле на две различающиеся по интенсивности компоненты можно было бы объяснить наличием в структур

* Такой механизм образования некоторых эмиссионных и абсорбционных линий рентгеновского спектра атомов в соединениях в другой связи уже рассматривался ранее в качестве возможного рядом авторов [9—11].

** По данным этого автора [6], при переходе от трехвалентного хрома к шестивалентному отношение интенсивностей $K_{\beta''}$ и K_{β_5} изменяется от 0,143 до 0,309.

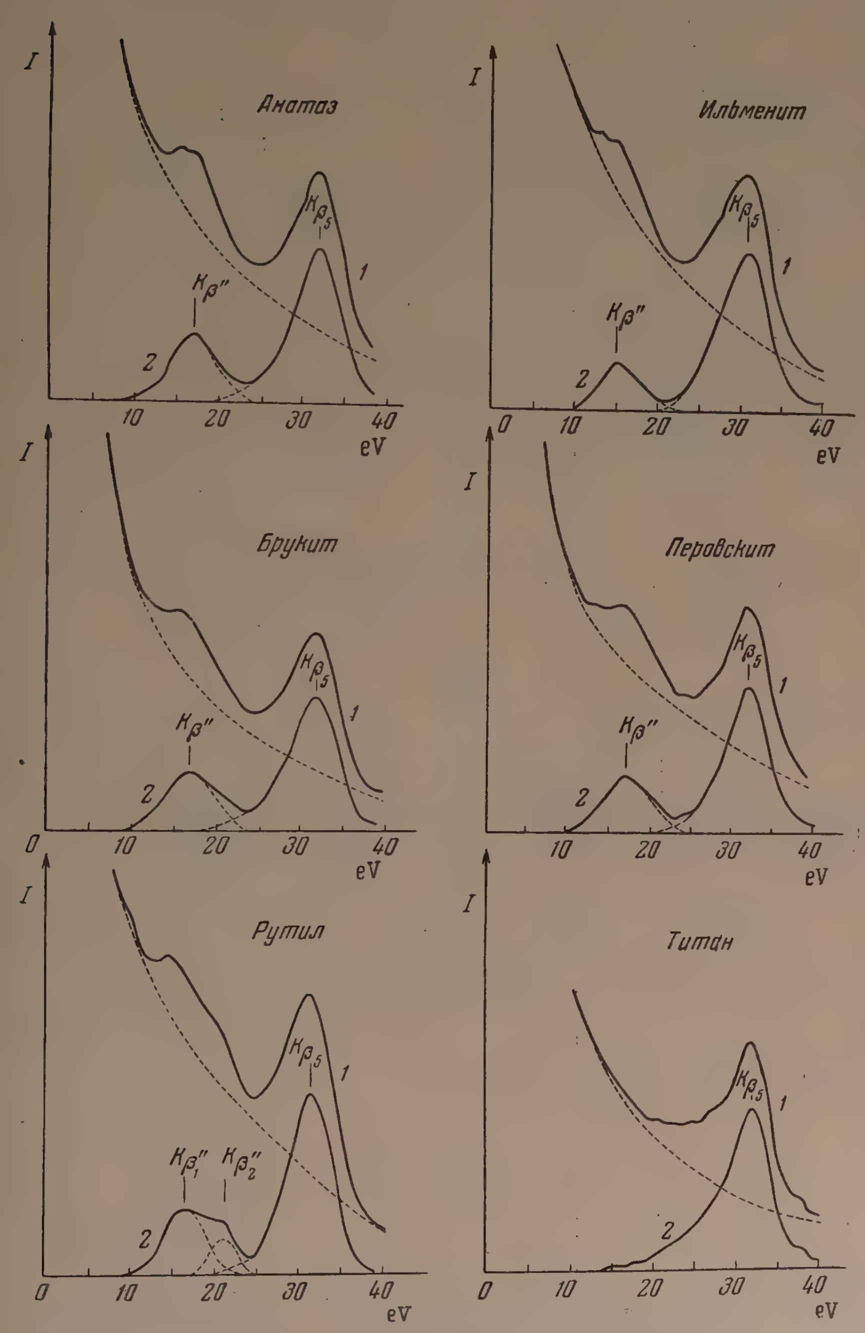


Рис. 1. Интенсивность K_{β_5}- и $K_{\beta''}$-линии рентгеновского спектра титана в металле и соединениях: *1* — суммарная экспериментальная кривая, *2* — K_{β_5}- и $K_{\beta''}$-линии после учета интенсивности K_{β_1}-линии

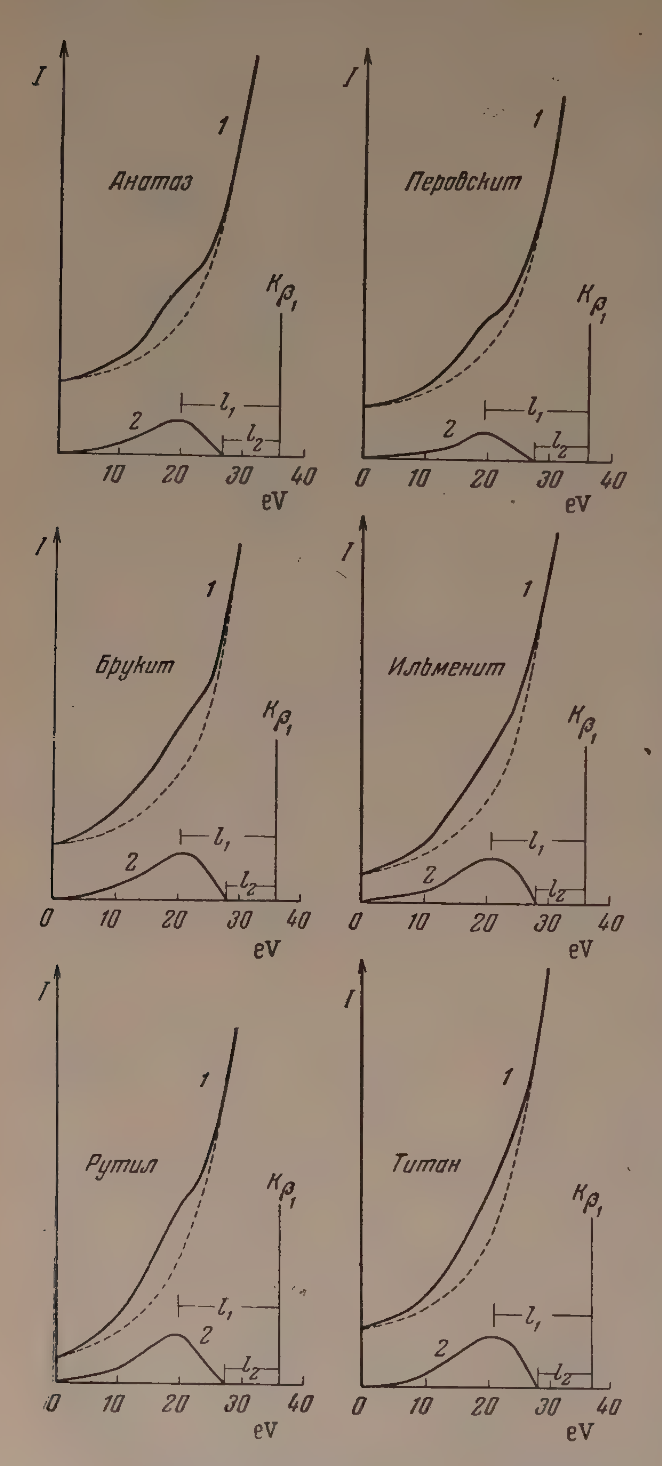


Рис. 2. Интенсивность полосы $K_{\beta'}$ рентгеновского спектра титана в металле и соединениях: *1* — суммарная экспериментальная кривая, *2* — полоса $K_{\beta'}$ после учета интенсивности K_{β_1}-линии; l_1 и l_2 — расстояния от максимума K_{β_1}-линии до максимума полосы $K_{\beta'}$ и ее коротковолнового края соответственно

этого соединения в пределах титано-кислородного октаэдра двух кислородов (из шести) с отличным от прочих расстоянием Ti—O. Если бы сделанное предположение нашло себе подтверждение в ходе дальнейшего накопления экспериментального материала, то исследование $K_{\beta''}$-линии атомов в соединениях могло бы быть использовано в качестве весьма чувствительного метода изучения химической связи.

5. Сателлит $K_{\beta'}$ располагается с длинноволновой стороны K_{β_1}-линии титана. Он присутствует в спектре элемента как в металле, так и в соединениях (рис. 2). Во всех случаях полоса $K_{\beta'}$ представляет собой относительно мало интенсивную, широкую полосу, коротковолновый край которой в пределах точности измерений (±0,4 eV) расположен на одном и том же расстоянии от максимума K_{β_1}-линии. Это расстояние (l_2 на рис. 2) равно в среднем 8,3 eV или 0,6 Ry. Что касается максимума этой полосы, то его положение относительно максимума K_{β_1}-линии титана в металле и соединениях (l_1 на рис. 2) изменяется от 16,3±0,3 eV у анатаза и перовскита до 15,1 ± 0,3 eV у металла и ильменита. У рутила и брукита это расстояние имеет промежуточные значения. Вполне ощутимые изменения происходят также в форме полосы $K_{\beta'}$ в металле и соединениях

Они обнаруживаются, даже несмотря на относительно меньшую, чем для других линий, точность, с которой может быть осуществлено выделение этой линии на фоне расположенной рядом с ней интенсивной линии K_{β_1}*. Как видно из рассмотрения вида кривых, изображенных на рис. 2, полоса $K_{\beta'}$ у металла и ильменита имеет резко асимметричный вид. Ее индекс асимметрии в обоих случаях близок к 1,5, а полуширина максимальна. В противоположность этому в анатазе и перовските полоса $K_{\beta'}$ становится практически симметричной, а полуширина ее по сравнению с металлом уменьшается на 10—15 %. У рутила и брукита соответствующие параметры имеют промежуточные значения. Протяженность полосы $K_{\beta'}$ в рентгеновском спектре титана у металла и соединений, измеренная в основании линии, в первом приближении остается неизменной.

Необходимо отметить, что полуширина полосы $K_{\beta'}$ во всех случаях намного (более чем в два раза) превосходит полуширину K_{β_5}-линии титана в соединениях и металле. Это обстоятельство, так же как и значительное несоответствие между величинами, выражающими расстояние от коротковолнового края полосы $K_{\beta'}$ до максимума K_{β_1}-линии (0,6 Ry), и энергией $M_{IV,V}$-уровня атома титана (0,26 Ry) трудно согласовать с известными представлениями о механизме образования и структуре этой линии [6]. Эти представления, повидимому, нуждаются в дальнейшем развитии и усовершенствовании.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Одесский педагогический институт
им. К. Д. Ушинского

Цитированная литература

1. Вайнштейн Э. Е., Старый И. Б., Бриль М. Н., ДАН СССР, 105, 943 (1955).
2. Старый И. Б., см. настоящий номер журнала, стр. 798.
3. Гильварг А. Б., ДАН СССР, 72, 489 (1950).
4. Karlsson H., Siegbahn M., ZS. f. Phys., 88, 76 (1934).
5. Tanaka S., Okuno G., Proc. Phys. Math. Soc. Jap., 17, 540 (1935).
6. Блохин М. А., ЖЭТФ, 8, 1515 (1939).
7. Вайнштейн Э. Е., Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1950.
8. Druvesteyn M., ZS. f. Phys., 43, 707 (1927).
9. O'Bryan H., Skinner H., Proc. Roy. Soc., A176, 229 (1940).
10. Valasek J., Phys. Rev., 53, 274 (1938).
11. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., ДАН СССР, 82, 701 (1952).

* Выделение линии $K_{\beta'}$ осуществлялось так, как это показано на рис. 2, путем вычитания из кривых *1* пунктирной линии, представляющей собой экстраполированный в этой области энергий контур полосы K_{β_1}.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Б. И. КОТЛЯР

ИССЛЕДОВАНИЕ АСИММЕТРИИ И ШИРИНЫ K_{α_1}-ЛИНИИ АТОМОВ МЕДИ И МАРГАНЦА В ГЕЙСЛЕРОВЫХ СПЛАВАХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Как известно, сплавы системы Cu—Mn в области концентраций 15÷÷25 $\%_{ат}$ марганца обладают аномально высокой парамагнитной восприимчивостью. Прибавление к этим сплавам небольшого количества алюминия переводит их из парамагнитного состояния в ферромагнитное (сплавы Гейслера). Сплав состава Cu_2MnAl при соответствующей термической обработке обладает сверхструктурой [1—4] и наиболее сильно выраженными ферромагнитными характеристиками.

Данная работа посвящена исследованию формы рентгеновской K_{α_1}-линии атомов марганца и меди в сплавах системы Cu—Mn в указанной выше области концентраций и в некоторых тройных сплавах системы Cu—Mn—Al.

Спектры получались в первом порядке отражения от плоскостей $(13\bar{4}0)$ кристалла кварца в вакуумном рентгеновском спектрографе с фокусировкой по методу Иоганна. Дисперсия для линии Mn K_{α_1} составляла 2 X $мм^{-1}$ для линии Cu K_{α_1}—3,5 X $мм^{-1}$.

Все спектры были получены флуоресцентным методом. Для использования спектрографа, изготовленного мастерскими Института нефти АН СССР, была сконструирована разборная флуоресцентная трубка, которая отличается от описанных ранее конструкций [5] тем, что для исследуемого образца могут быть созданы контролируемые температурные условия в интервале температур 50÷700°. Эта конструкция трубки удобна еще и тем, что монтаж ее нетрудоемкий и переход от первичного к вторичному методу возбуждения спектров осуществляется в течение нескольких минут. На рис. 1 изображена схема применяемой в работе трубки.

Асимметрия и ширина K_{α_1}-линий измерялись непосредственно на микрофотограммах на уровне пика линии K_{α_2}.

Результаты промера микрофотограмм представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Асимметрия и относительная ширина K_{α_1}-линии атомов марганца и меди в сплавах системы Mn — Cu

№ сплава	Химический состав, %		Индекс асимметрии		Относительная ширина	
	Mn	Cu	Mn K_{α_1}	Cu K_{α_1}	Mn K_{α_1}	Cu K_{α_1}
1	9,6	90,4	1,56	1,19	1,08	0,93
2	14,2	85,8	1,56	1,18	1,04	0,96
3	19,1	80,9	1,55	1,10	1,00	1,03
4	23,9	76,1	1,43	1,17	1,04	0,97
5	33,5	66,5	1,67	1,09	1,05	0,95
	100	—	1,42	—	1,00	—
		100	—	1,05	—	1,00

Таблица 2

Асимметрия K_{α_1}-линии марганца и меди в сплавах системы Mn — Cu — Al

№ сплава	Химический состав, %			Индекс асимметрии		Температура сплава, °C
	Cu	Mn	Al	Mn K_{α_1}	Cu K_{α_1}	
6	69,1	22,7	8,2	1,48	1,17	60
7	50,9	24,5	24,6	1,37	0,92	60

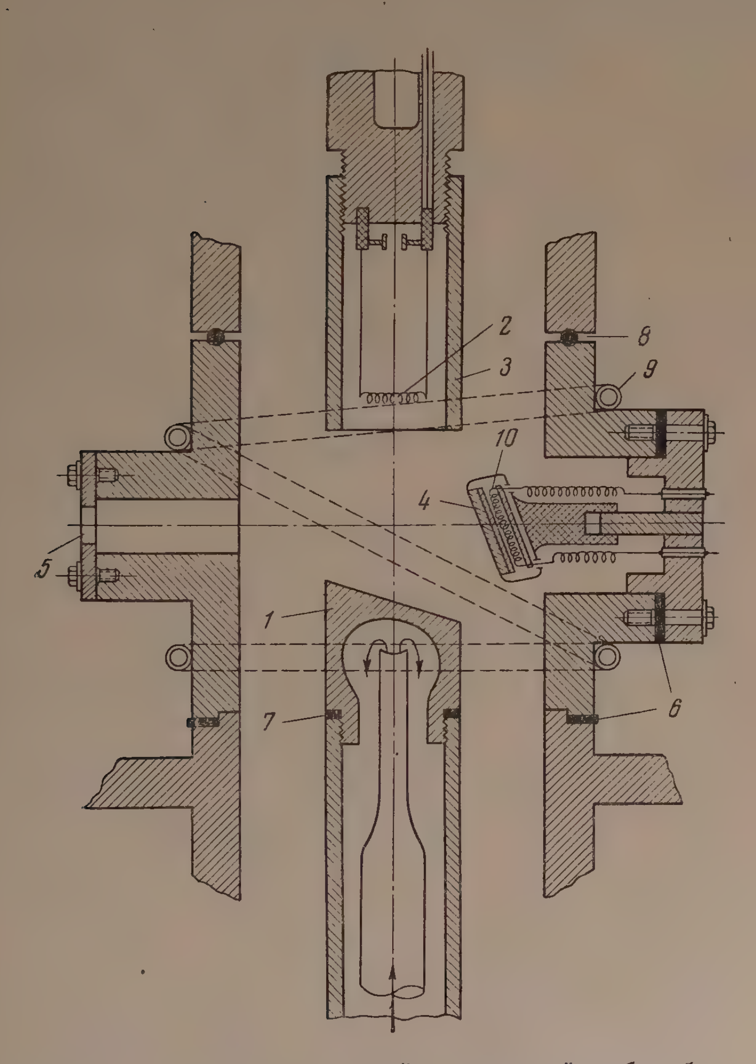


Рис. 1. Продольный разрез флуоресцентной трубки: *1* — анод, *2* — нить накала катода, *3* — фокусирующий цилиндр, *4* — радиатор, *5* — окошко для выхода излучения, *6*, *7*, *8* — резиновые прокладки, *9* — трубка водяного охлаждения, *10* — печь подогрева исследуемого вещества

На основании результатов эксперимента можно сделать следующие выводы:

1. Наблюдается изменение величины индекса асимметрии K_{α_1}-линии атомов марганца и меди в изученных сплавах системы Cu—Mn. При некоторых составах наблюдается симметризация линий в спектрах обоих компонентов сплава.

2. Величина индекса асимметрии K_{α_1}-линии атомов марганца и меди не остается постоянной и в тройных сплавах системы Cu—Mn—Al. Минимальное значение величины индекса асимметрии наблюдается в спектрах атомов марганца и меди в сплаве состава Cu_2MnAl при упорядоченном расположении атомов.

3. Ширина K_{α_1}-линии атомов марганца и меди в исследуемых сплавах изменяется незначительно. Нет строгой закономерности изменения этой характеристики линий в зависимости от состава сплава.

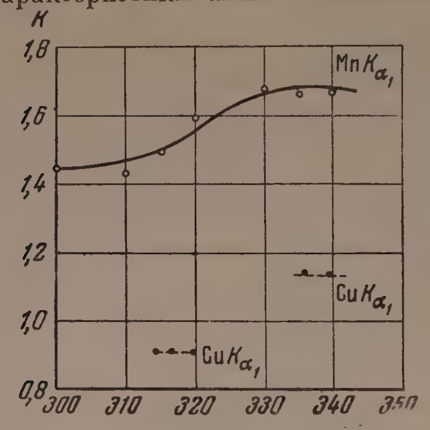


Рис. 2. Температурная зависимость индекса асимметрии K_{α_1} -линии атомов марганца и меди в сплаве, близком к составу Cu_2MnAl

Результаты исследования асимметрии K_{α_1}-линии атомов меди и марганца могут быть объяснены при помощи теории [6, 7], связывающей асимметрию этих линий с наличием в кристаллической решетке атомов в нескольких энергетических состояниях. Естественно поэтому ожидать, что упорядочение должно привести к симметризации K_{α_1}-линии. Действительно, сплав, близкий по составу к Cu_2MnAl (сплав № 7), при соответствующей термической обработке отличается упорядоченным расположением атомов и вместе с тем величина индекса асимметрии K_{α_1}-линии Mn и Cu в этом сплаве принимает наименьшее значение. Заниженная величина индекса асимметрии K_{α_1}-линии атомов марганца в сплаве № 4 (система Cu—Mn) также может быть объяснена тем, что при этой концентрации, как предполагают [8], возможно существование упорядоченного расположения атомов.

Для изучения формы K_{α_1}-линии атомов меди и марганца в гейслеровом сплаве в связи с изменением его магнитного состояния, обусловленного переходом сплава через точку Кюри, нами были получены спектры при некоторых значениях температуры радиатора вблизи точки Кюри. В качестве объекта исследования был выбран сплав, близкий к составу Cu_2MnAl (сплав № 7). Этот сплав обладает устойчивой сверхструктурой и разрушение ее достигается длительным искусственным старением сплава при температурах, значительно более высоких, чем точка Кюри (точка Кюри этого сплава 330°).

Экспозиции при получении спектров колебались от 30 мин до 2 час. Совпадение результатов эксперимента, полученных при проведении нескольких серий опытов, свидетельствовало о том, что при суммарной 6÷12-часовой экспозиции одной серии опытов в интервале температур изменения магнитного состояния сплава не происходит заметного распада ферромагнитной β-фазы и окисления поверхности радиатора. Указанного распада β-фазы не было обнаружено и контрольными съемками рентгенограмм. Так как частичный распад β-фазы приводит к уменьшению ферромагнитных характеристик сплава, то относительные магнитные измерения исследуемого образца, проводимые каждый раз после получения спектра, служили дополнительным контролем состояния сплава во время проведения серии опытов.

На рис. 2 представлена температурная зависимость величины индекса асимметрии K_{α_1}-линии атомов марганца и меди в сплаве, близком к составу Cu_2MnAl.

Анализ полученных экспериментальных данных приводит к следующим выводам.

1. Индекс асимметрии K_{α_1}-линии атомов меди и марганца в ферромагнитном и парамагнитном состояниях сплава различный.

2. В температурном интервале изменения магнитного состояния этого сплава обнаружено постепенное увеличение индекса асимметрии K_{α_1}-линии атомов марганца (от 1,4 при 310° до 1,69 при 330—335°).

3. Ширина K_{α_1}-линии атомов меди и марганца при изменении магнитного состояния сплава практически остается неизменной.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность Э. Е. Вайнштейну за предложенную тему и руководство работой.

Рентгеноспектральная лаборатория
Одесского педагогического института
им. К. Д. Ушинского

Цитированная литература

1. Person E., ZS. f. Phys., 54, 115 (1929).
2. Valentiner S., Becker G., ZS. f. Phys., 83, 371 (1933).
3. Heusler O., Ann. d. Phys., 19, 155 (1934).
4. Ключарев А., ЖЭТФ, 9, 1501 (1939).
5. Блохин М. А., Завод. лабор., 6, 681; 8, 741 (1950).
6. Вайнштейн Э. Е., Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1950.
7. Вайнштейн Э. Е., ЖЭТФ, 20, 442 (1950).
8. Valentiner S., Becker G., ZS. f. Phys., 80, 735 (1933).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

А. И. ЕФРЕМОВ и А. М. ТЮТИКОВ

РЕГИСТРИРУЮЩИЙ ВАКУУМНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРОГРАФ (ДЛЯ ОБЛАСТИ 20 ÷ 300 Å)

Рентгеноспектральный анализ в длинноволновой вакуумной области рентгеновского спектра позволяет получать весьма высокие энергетические дисперсии и разрешение. Например, в области 100 Å теоретически возможное разрешение составляет 0,003—0,007 eV. Это обстоятельство делает данный метод ценным при исследовании энергетической структуры твердого тела, в частности — полупроводников (исследования заполненности электронных уровней и полос, их энергетической структуры, примесных уровней и т. д.). Естественно, что при реализации теоретически возможного разрешения важное значение имеет ширина начального и конечного уровней перехода.

Экспериментальная техника работы в длинноволновой рентгеновской области сопряжена с рядом больших трудностей в связи с малым коэффициентом полезного действия рентгеновских источников в этой области, а следовательно, и малыми интенсивностями радиаций, а также в связи с сильным поглощением этой радиации. Поэтому требуется применение высоковакуумных спектрографов и высокочувствительных приемников радиации. Для получения высокого разрешения требуется применение щелей шириной 1—2 μ. Это также увеличивает необходимость регистрировать крайне малые потоки радиации и требует исключительно точной юстировки прибора.

В связи с малыми потоками радиации серьезные помехи при реализации теоретически возможного разрешения вызывают квантовые флюктуации. Приходится применять счетно-усредняющие радиотехнические устройства с большой постоянной времени. Это заставляет применять очень малые скорости движения приемника вдоль фокальной поверхности спектрографа, чтобы не ухудшать разрешения, и предъявляет жесткие условия к стабилизации режима работы рентгеновской трубки.

Построенный нами рентгеновский спектрограф с фотоэлектрическим приемником рентгеновской радиации рассчитан на работу в области длин волн 20 ÷ 300 Å. Автоматическая запись спектра производится гальванометром на барабан с фотобумагой. Основное назначение спектрографа — абсорбционный рентгеноспектральный анализ. Однако прибор снабжен всем необходимым для эмиссионного и флуоресцентного анализов. Анализатором является вогнутая сферическая диффракционная решетка с радиусом кривизны $R=2$ м. Постоянная решетки $\sigma = 1/1200$ мм. Применение решетки с $R=2$ м и $\sigma = 1/600$ мм позволяет расширить область регистрируемого спектра до 600 Å.

Схема оптической части спектрографа изображена на рис. 1. Источником рентгеновых лучей является разборная рентгеновская трубка *1* со сменными анодами. На ее место может быть установлена трубка для флуоресцентного анализа с двумя анодами. Катоды и аноды этих трубок допускают необходимые юстировочные перемещения. Фокусирующий колпачок на катоде имеет изолированный вывод для подачи фокусирующего потенциала. Любая из рентгеновских трубок герметично укрепляется на спектрографе. Откачка трубок общая со спектрографом.

Пирина входной щели *2* может регулироваться при помощи юстировоч-ных приспособлений с отсчетом через 1 μ. Максимальное ее раскры-ие — 200 μ. За входной щелью стоит ограничительная щель *3*; ее на-начение — ограничить угловую ширину входящего рентгеновского пуч-а до необходимых размеров. Далее находится камера напыления, пред-тавляющая собой устройство для испарения исследуемого образца на онкую коллодиевую пленку и введения этого образца *4* в пучок рентге-овых лучей без нарушения вакуума. В камере напыления можно с двух ли трех испарителей наносить исследуемое вещество последовательно а шесть коллодиевых пленок. После адсорбента пучок рентгеновых лу-ей попадает на диф-ракционную решетку , которая нарезана на люминиевом слое, спаренном на стекло. на укреплена в спе-иальной юстировоч-ой головке, позволяю-цей сообщать ей все еобходимыею тировоч-ые перемещения. Угол кольжения входящего уча равен 5°. На ычаге *6*, посаженном а ось *7* в центре кру-а Роуланда, укреплен лок приемной щели *8*. н представляет собой толик, передвигаемый о направляющей *9*. еремещение столика

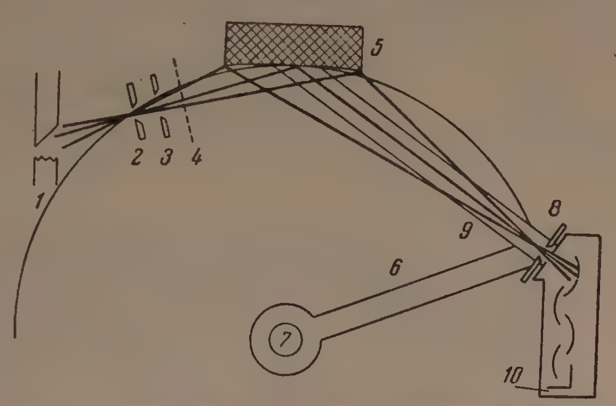


Рис. 1. Схема регистрирующего вакуумного рентге-новского спектрографа (для области 20÷300 Å): *1* — разборная рентгеновская трубка, *2* — входная щель, *3* — ограничительная щель, *4* — образец, *5* — диф-фракционная решетка, *6* — рычаг, *7* — ось, *8* — блок приемной щели, *9* — направляющая, *10* —приемник

существляется через рычаг *6* вращением оси *7*. Направляющая *9* ращается вокруг центра решетки и сообщает плоскости приемной цели положение, перпэндикулярное к диффрагированному пучку лучей. ама приемная щель по своему устройству аналогична входной щели *2*, о имеет дополнительный «флажок» для изменения высоты щели. За риемной щелью на этом же столике укреплен приемник *10*.

Кинематическое устройство спэктрографа включает реверсивный дви-тель с коробкой скоростей на пять положений. Через промежуточный ок вращение передается на фотобарабан и на червяк, который через рвячный сектор с радиусом 0,5 м и специальное вакуумное устройство редает врэщение на ось *7*. Червячная пара (червяк и червячный сектор) единены безлюфтовым сцеплением. С червяком связан счетчик оборо-в червяка. Цена деления счетчика в переводе на дугу круга Роуланда, оль которой движется приемная щель с приемником, равна 0,05 мм, и примерно 0°00′05″,16. Для примера укажем, что в области 100 Å ли-йная дисперсия равна 0,737 Å мм$^{-1}$. Коробка скоростей позволяет менять скорость движения приемной щели вдоль круга Роуланда сту-нями в пределах 0,1 μ сек$^{-1}$ ÷ 1 мм сек$^{-1}$. При каждом переключении орость движения изменяется в 10 раз.

Максимальная скорость служит главным образом для перевода счет-ка из одного участка спектра в другой и не предназначена для съемки. орости 100 и 10 μ сек$^{-1}$ предназначены для быстрой съемки спектра при боте с широкими щелями (200 ÷20 μ). При этих скоростях съемки форма регистрированных спектральных линий сильно искажена, поэтому глав-е назначение съемки — зарегистрировать наличие спектральных линий. орость 1 μ сек$^{-1}$ — нормальная рабочая скорость при работе с не слиш-м узкими щелями (5÷20 μ). Скорость 0,1 μ сек$^{-1}$ предназначена для съем-

ки тонкой структуры при работе на предельно возможном разрешении (узкие щели 2÷5 μ).

Вакуумный агрегат спектрографа состоит из форвакуумного насоса РВН-20, диффузионного насоса Н-5, вакуумного распределителя, ловушки для жидкого азота, охлаждаемого водой спирального инжектора между ловушкой и диффузионным насосом, высоковакуумного вентиля. Для измерения вакуума спектрограф имеет ионизационный и термомонометры. Вакуумное распределительнос устройство позволяет напускать

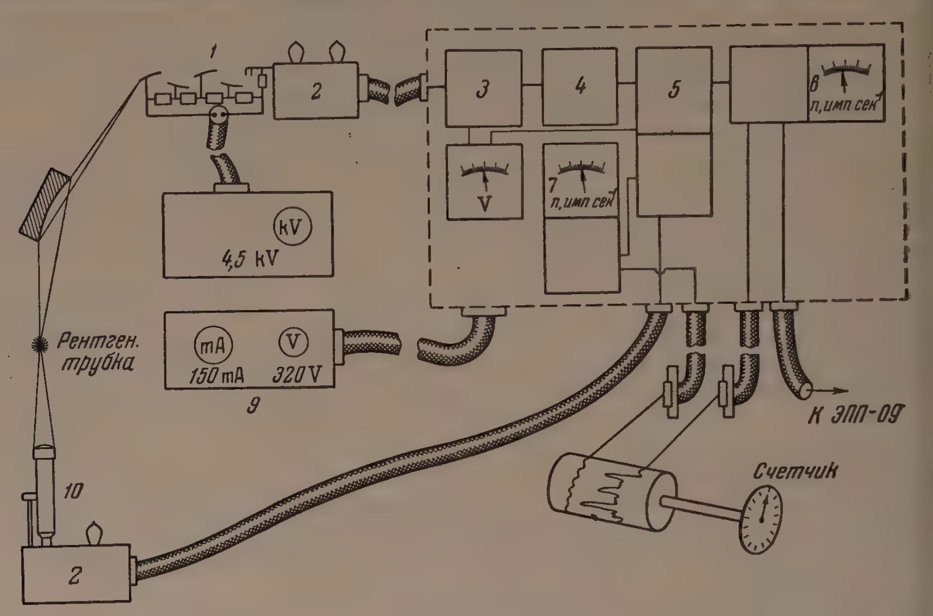


Рис. 2. Схема приемника рентгеновской радиации: *1* - вторично-электронный умножитель, *2* — предусилители, *3* — блок ограничения импульса, *4* — мультивибратор, *5* — лампа-корректор, *6* — интегратор, *7* — блок записи интенсивности излучения рентгеновской трубки, *9* — выпрямитель для питания регистрирующей радиосхемы, *10* — ионизационная камера; выпрямитель для питания делителя умножителя, на 4,5 kV

в спектрограф воздух без остановки работы диффузионного и форвакуумного насосов и быстро откачивать спектрограф. В приборе обеспечивается вакуум лучше 10^{-5} мм Hg. Рабочий объем спектрографа представляет собой плоскую трапецеобразную коробку емкостью примерно 170 л, сваренную электросваркой из 15-мм стали и пролуженную с внутренней стороны. В верхней и нижней стенках имеются соответствующие люки для доступа внутрь прибора. Люки уплотнены плоской вакуумной резиной. Рентгеновская трубка прикреплена к одной из боковых стенок прибора.

Рентгеновская трубка питается от однополупериодного выпрямителя с сглаживающим фильтром. Выпрямитель может давать напряжение 10 kV, мощность — 2,5 kW. Питание рентгеновской трубки (накальное и анодное) стабилизовано общим феррорезонансным стабилизатором.

Приемником рентгеновской радиации (рис. 2) служит 13—15-каскадный вторично-электронный умножитель *1*. Электроды умножителя (диноды) — корытообразной формы, изготавливаются из Cu-Mg-Al-сплава и подвергаются специальной термической обработке для получения подходящего коэффициента вторичной электронной эмиссии. Умножитель устанавливается внутри спектрографа без какой-либо эвакуированной оболочки, так как любая оболочка почти целиком не прозрачна для рентгеновых лучей этой спектральной области. Достоинством Cu-Mg-Al-сплава (а также Al-Mg, Ag-Mg, Cu-Be и др.) является его способность с

хранять с небольшими потерями коэффициент вторичной эмиссии при не очень длительном пребывании в атмосфере и возможности его восстановления соответствующей обработкой.

Приемник вместе с двухламповой схемой предусилителя и делителем для питания приемника смонтированы в специальной металлической коробке, которая прикреплена к приемной щели. Импульсы от умножителя по коаксиальному кабелю передаются на вход радиосхемы.

Радиотехническое устройство приемной части включает, помимо предусилителя *2*, блок ограничения импульса *3*, мультивибратор *4* для формирования стандартных П-образных импульсов, интегратор *6* с широким набором постоянных времени τ и блок записи интенсивности излучения рентгеновской трубки *7*, а также высоковольтный стабилизованный выпрямитель для питания делителя умножителя и стабилизованный выпрямитель для питания регистрирующей радиосхемы *9*.

Для того чтобы изменения режима работы рентгеновской трубки не влияли на точность записи спектра, в данном приборе применена специальная схема автоматической коррекции. В отличие от общепринятого

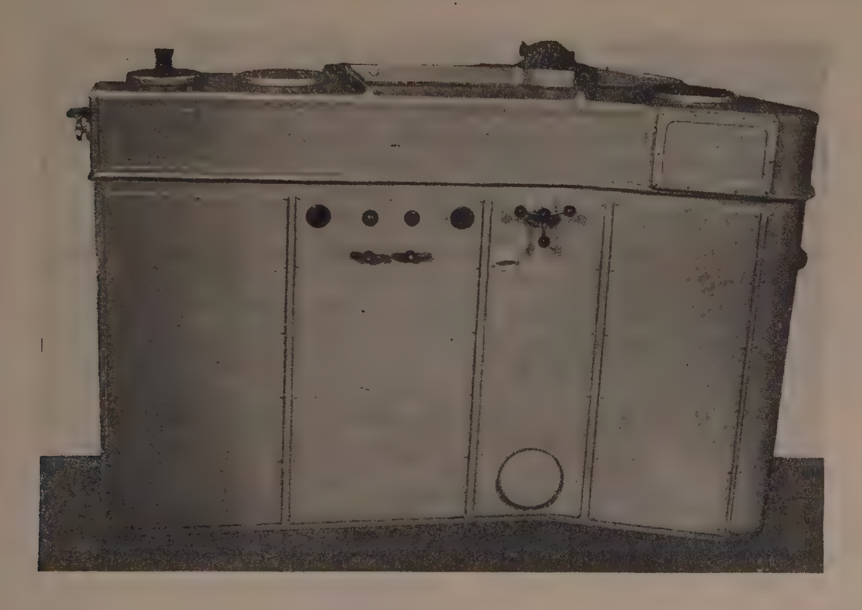


Рис. 3. Внешний вид регистрирующего вакуумного рентгеновского спектрографа

способа получения точной записи спектра за счет стабилизации режима питания рентгеновской трубки действие этой схемы состоит в том, что при увеличении или уменьшении интенсивности излучения рентгеновской трубки величина П-образных импульсов от мультивибратора соответственно так уменьшается или увеличивается, что на записываемой на фотобарабане кривой эти изменения режима на сказываются. Управление величиной П-образных импульсов осуществляется специальной радиолампой-корректором *5*, которая расположена между мультивибратором и интегратором и управляется сигналом от ионизационной камеры *10*. Камера укреплена на рентгеновской трубке и получает часть ее излучения. Изменения интенсивности рентгеновской трубки могут быть записаны также отдельным гальванометром. Внешний вид прибора показан на рис. 1.

Авторы пользуются случаем выразить свою благодарность А. А. Лебедеву за руководство работой по созданию спектрографа.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

И. Б. СТАРЫЙ

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ ВАКУУМНЫЙ ТУБУС-СПЕКТРОГРАФ

Развитие рентгеноспектральных исследований вещества настоятельно требует усовершенствования аппаратуры: создания приборов с повышенной разрешающей способностью и светосилой, допускающих работу не только первичным, но и более многообещающим флуоресцентным методом. На протяжении последних лет усилия в этом направлении предпринимались как у нас, в СССР, так и за рубежом. Применение изогнутых кристаллов, обладающих большой отражающей поверхностью, резко повысило светосилу спектрографов.

Геометрическая теория этих приборов показывает, что разрешающая способность их не зависит от радиуса кривизны изгиба отражающих кристаллов. Однако эта теория не учитывает влияния мозаичной структуры кристаллов и некоторых других обстоятельств на получаемые результаты.

Между тем, очевидно, что при малых кривизнах изгиба и, следовательно, малых деформациях кристалла его мозаичная структура будет меньше сказываться на снижении качества спектральных линий. Иначе говоря, чем менее изогнут кристалл, тем более его рентгено-оптические свойства приближаются к соответствующим свойствам плоского кристалла, разрешающая способность которого, как известно, выше, чем у изогнутых кристаллов.

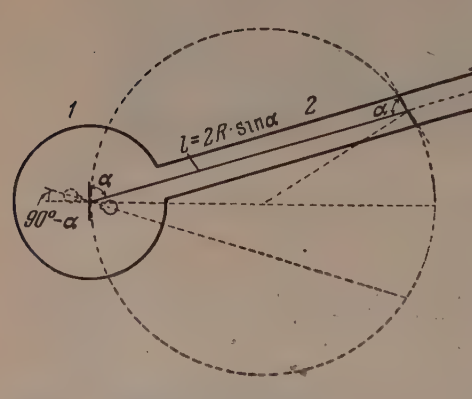


Рис. 1. Принципиальная схема рентгеновского тубус-спектрографа: *1* — цилиндрический корпус, *2* — тубус

С другой стороны, значительная линейная дисперсия, получаемая при больших радиусах изгиба кристаллов, уменьшает отрицательное влияние зернистости пленки и разнообразных ошибок, связанных с обработкой спектрограмм.

Увеличение радиуса приборов требует перехода к тубус-спектрографам. Конструкция первого рентгеновского тубус-спектрографа с фокусировкой по Иоганну была запатентована в Советском Союзе Н. Д. Борисовым. Этот спектрограф снабжен оригинальной кинематической схемой, осуществляющей передвижение кассеты с пленкой при изменении брэгговского угла отражения. Конструкция построенного нами прибора, принципиальная схема которого изображена на рис. 1, существенно отличается от спектрографа Н. Д. Борисова. На рис. 1 сплошной линией обозначены контуры описываемого спектрографа.

Он состоит из цилиндрического корпуса *1* ϕ 500 мм и высотой 250 мм, тубуса *2* ϕ 150 мм и длиной 1800 мм. В центре дна корпуса *1* (рис. 2) укреплен вертикальный стержень — штырь *3*, на котором вращаются сменные

столики *4* с кристаллодержателями. На расстоянии 50 мм от кристалла в дне спектрографа укреплена разборная рентгеновская трубка *5* вместе с откачивающим ее диффузионным вакуумным насосом *6*. Дно спектрографа при помощи специальных струбцинок подвешено к стенкам корпуса так, что оно может вращаться вокруг общей вертикальной оси кристалла и корпуса и поджиматься к последнему перед откачкой прибора.

По краю внутренней стороны дна нанесена градусная шкала, вдоль которой перемещается стрелка столика кристаллодержателя. Вращая кристалл, необходимо установить его под нужным углом Брэгга к падающему лучу; затем при повороте дна вместе с кристаллом и рентгеновской трубкой отраженный луч направляется в тубус.

На рис. 1 видно, что угол между касательной к кассете (плоскостью кассеты) в месте падения луча и самим лучом равен углу Брэгга α, а расстояние между кристаллом и кассетой $l = 2R \sin \alpha$.

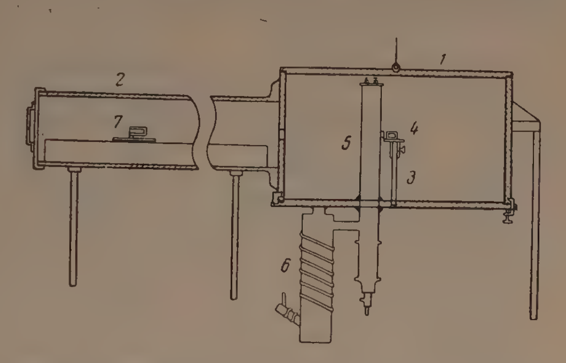


Рис. 2. Схематический разрез спектрографа: *1* — цилиндрический корпус, *2* — тубус, *3* — штырь, *4* — кристаллодержатель, *5* — рентгеновская трубка, *6* — диффузионный вакуумный насос, *7* — кассета

Таким образом, связав кассету с небольшим угломерным кругом для измерения ее поворота и помещая ее на пути отраженного луча на расстоянии l от кристалла, можно удовлетворить требованиям фокусировки. Кассета *7* (рис. 2), представляющая собой жесткую металлическую рамку размером 15×140 мм, плоскую или изогнутую по окружности Роуланда, укреплена на салазках, перемещающихся вдоль выдвижной рейки с миллиметровой шкалой. Перед зарядкой кассеты пленкой рейка выдвигается из тубуса и салазки закрепляются на нужном расстоянии l от кристалла, а кассета на салазках закрепляется под углом Брэгга к падающему на нее лучу. При изучении узких участков спектров кассету можно устанавливать перпендикулярно к лучу.

Изгиб кристалла осуществляется по методу «четырех точек», предложенному А. Б. Гильваргом [1], для чего кристалл слабо зажимается между двумя металлическими пластинками с отверстиями 12×6 мм. Такой метод изгиба кристаллов позволяет легко, в соответствии с требованиями эксперимента, менять радиус изгиба. Точно радиус изгиба каждого кристалла определяется при юстировке прибора, как обычно, сначала оптическим методом, а затем методом съемки на наклонно расположенную пластинку или пленку. Известно, что температурные колебания и другие причины обусловливают некоторые изменения радиуса кривизны кристалла с временем и вследствие этого дефокусировку приборов. Конструкция данного спектрографа позволяет всегда производить съемку в месте наилучшей фокусировки. Сверху спектрограф закрывается подъемной крышкой с противовесом. Между крышкой, дном и корпусом, а также между открытым концом тубуса и его крышкой помещены кольцевые резиновые прокладки, обеспечивающие необходимое уплотнение для создания внутри спектрографа вакуума 10^{-2} мм рт.ст. Окно между корпусом спектрографа и тубусом снабжено световой шторкой, управляемой снаружи и позволяющей открывать корпус спектрографа и производить там необходимые операции (например, менять излучатель, перемазывать нить накала рентгеновской трубки и т. п.), не засвечивая пленку в тубусе.

Разборная рентгеновская трубка спектрографа снабжена анодом новой конструкции, допускающим нагрузку свыше 2 kW [2].

При работе по методу Иоганна интервал допустимых конструкцией спектрографа углов отражения составляет 20 ÷ 88°. Конструкция прибора позволяет весьма легко переходить от работы по методу Иоганна к работе по методу Кошуа. Для этого достаточно повернуть дно с рентгеновской трубкой так, чтобы последняя оказалась по другую сторону кристалла. При этом и спектрограф по Кошуа получается вакуумным.

На рис. 1 пунктиром показано положение трубки для работы методом Кошуа при угле оттражения 90°—α.

Для работы по методу флуоресценции верхняя часть разборной рентгеновской трубки заменяется деталью, изображенной на рис. 3. Как видно из рисунка, катод расположен горизонтально. Мощное рентгеновское излучение анода *А* падает на расположенный под углом 45° к выходному окошку излучатель *И*. Кристаллодержатель *К* установлен вплотную к излучателю прямо на трубке и может вращаться вокруг вертикальной оси, благодаря чему создается возможность варьировать углы отражения. Расстояние между анодом и излучателем составляет 28 мм, между излучателем и кристаллом — 15 мм. За счет сближения анода, излучателя и отражающего кристалла достигнут значительный выигрыш в светосиле. Вынос излучателя за пределы трубки создает значительные удобства и открывает полную свободу для проведения самых различных манипуляций с излучателем: исследования влияния на него температуры, магнитного поля и пр. Кроме того, освобождение трубки от излучателя позволяет существенно повысить ее мощность, сократив за этот счет экспозиции. Для примера, при помощи этой трубки спектральные линии $K_{\alpha_1\alpha_2}$ Ti при почернении, равном 0,5—0,6, были получены за 8 мин. при токе 50 mA и напряжении 35 kV, K_{β_5} Ti — за 16 час.

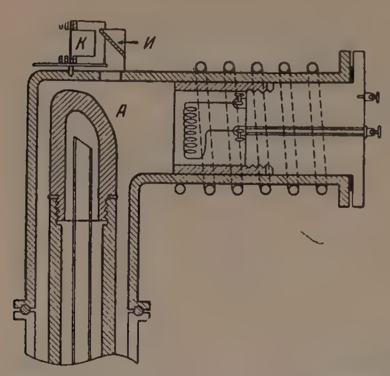


Рис. 3. Флуоресцентная насадка на рентгеновскую трубку: *А* — анод рентгеновской трубки, *К* — кристаллодержатель, *И* — излучатель

Мы пользовались только фотографическим методом регистрации спектров, однако в описанном приборе легко применить и ионизационный метод, поместив за кассетой равномерно перемещающийся счетчик.

Очевидно, что в этом спектрографе может быть применен и метод фокусировки по Иоганссону.

В заключение следует отметить, что простота конструкции спектрографа дает возможность изготовить его повсеместно при небольших затратах.

Одесский педагогический институт
им. К. Д. Ушинского

Цитированная литература

1. Гильварг А. Б., ДАН СССР, **72**, 489 (1950).
2. Старый И. Б., Завод. лабор., **20**, 626 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Л. М. БЕЛЯЕВ, К. И. НАРБУТТ, Е. Л. СТОЛЯРОВА, И. Е. КОНСТАНТИНОВ, В. А. АЛЕКСЕЕВ, А. Б. ГИЛЬВАРГ и И. С. СМИРНОВА

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СЧЕТЧИКА ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ

Введение

Наиболее широко применявшийся у нас до настоящего времени фотографический метод регистрации рентгеновских спектров обладает рядом существенных недостатков. Пользуясь этим методом, невозможно в процессе измерения наблюдать максимальную интенсивность и форму линий характеристического спектра; для этого необходима предварительная фотографическая обработка снятой спектрограммы, ее фотометрирование и пересчет полученной фотоплотности на истинную интенсивность. В некоторых случаях при исследовании химически неустойчивых сложных соединений применение фотосъемки практически невозможно, так как время экспозиции оказывается более длительным, нежели время стабильного существования кристалла. Так, например [1], только переход к электрическим методам измерения интенсивности позволил выполнить исследование структуры неустойчивых белковых соединений.

Упомянутые недостатки фотографического метода регистрации интенсивности рентгеновских спектров стимулировали переход к электрическим методам регистрации. Наиболее широкое применение для этой цели получили счетчики Гейгера—Мюллера [2]. В отдельных случаях использовались пропорциональные усилители.

В настоящее время в практике современных физических экспериментов все более широкое распространение получают люминесцентные методы измерения рентгеновского и γ-излучений [3—7]. Это объясняется наличием ряда существенных преимуществ люминесцентного метода по сравнению с ионизационным. Прежде всего необходимо отметить высокую эффективность регистрации рентгеновских и γ-фотонов при использовании люминесцентного метода. Так, например, кванты рентгеновского излучения с энергиями в области 5÷80 keV регистрировались с эффективностью, достигающей 100%, а с энергией до 2 keV — с эффективностью до 80%. Для этого же диапазона энергии счетчики Гейгера—Мюллера имеют значительно меньшую эффективность регистрации. Высокая эффективность регистрации люминесцентным методом позволяет ожидать, что применение этого метода для измерения интенсивности рентгеновских спектров позволит регистрировать более слабые линии; пользуясь этим методом, можно увеличить точность и чувствительность рентгеноспектрального анализа.

Вторым важным достоинством люминесцентного метода является его практическая безинерционность. Длительность высвечивания у кристаллов люминофоров, являющихся частью люминесцентного счетчика, — порядка долей микросекунды, а для некоторых органических люминофоров достигает 10^{-9} сек. Флюктуации при накоплении электронов в фотоумножителе имеют порядок 10^{-8}—10^{-9} сек. Поэтому в настоящее время скорость счета ограничивается только регистрирующей электронной схемой. При соответствующих усилителях и счетных схемах люминесцент-

ный счетчик может дать до 1 млн. отсчетов в секунду. Следовательно, при использовании люминесцентного счетчика для регистрации рентгеновских спектров можно ожидать значительного ускорения процесса измерений.

Кроме того, бо́льшая разрешающая способность люминесцентного счетчика по времени позволит регистрировать бо́льшие интенсивности. Таким образом, диапазон интенсивностей, которые могут быть измерены люминесцентным счетчиком, оказывается значительно выше, чем для газового счетчика.

Следует отметить, что люминесцентный счетчик с кристаллом NaJ(Tl) с успехом применялся для рентгеноструктурного анализа [6].

В настоящей работе исследовалась возможность применения люминесцентного счетчика для регистрации линий характеристического спектра для целей рентгено-химического анализа.

При измерениях спектральных линий при помощи сконструированного нами люминесцентного счетчика использовались различные люминофоры (NaJ(Tl), CsJ(Tl), KJ(Tl), $CaWO_4$, талан и стильбен). Были произведены измерения интенсивности линий K_{α_1} и K_{α_2} для ряда элементов (Cu^{29}, Zn^{30}, Ge^{32}, Rb^{37}, Zr^{40}, Mo^{42}, Pd^{46}).

Измерительная аппаратура и методика измерений

Первая серия измерений была проведена на рентгеновских спектрах, возбужденных первичным методом, на разработанном нами рентгеновском спектрографе РСК-5 (рис. 1)*. Последний состоит из следующих основных

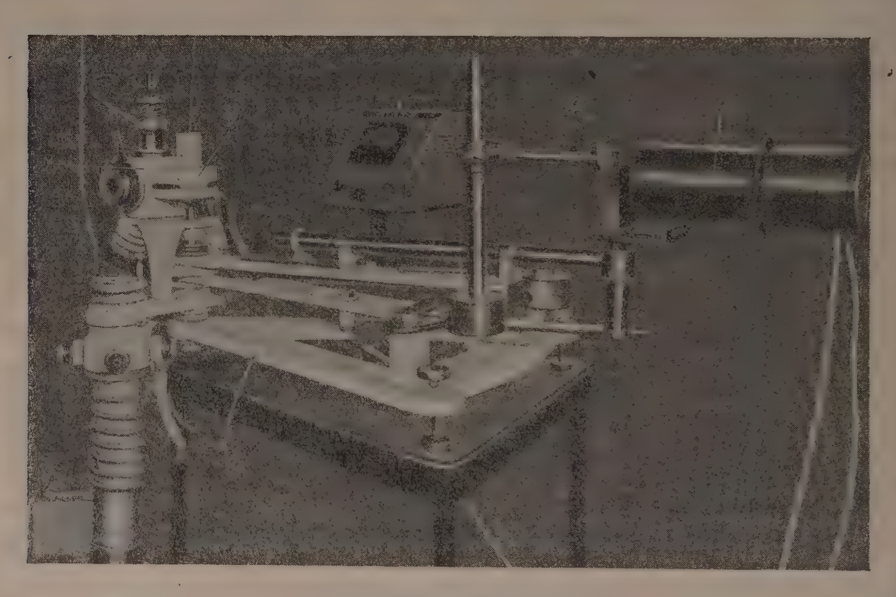


Рис. 1. Рентгеновский спектрограф РСК-5 с люминесцентным счетчиком: *1* — рентгеновская разборная трубка, *2* — защитный кожух, в котором заключены пластинчатая диафрагма и кристалл-анализатор, *3* — регистрирующее устройство, *4* — индикатор

узлов: а) разборной рентгеновской трубки *1* со сменными анодными пластинками, б) пластинчатой диафрагмы для выделения пучка рентгеновых лучей нужной угловой расходимости и кристалла-анализатора (помещены в общий кожух *2*), в) регистрирующего устройства *3* с щелью, перемещающейся по фокальному кругу (позади щели может быть установлен люминесцентный счетчик или газовый счетчик для сравнительных испытаний), г) кинематического механизма, служащего для перемещения

* Конструкция этого прибора представляет собой усовершенствование конструкции спектрографа РСК-3, описанного нами ранее [8].

счетчика по фокальному кругу, со стрелочным индикатором *4* для отсчета положения регистрирующего устройства.

Вторая серия измерений проводилась на рентгеновских спектрах, полученных методом флуоресценции. В этом случае разборная рентгеновская трубка спектрографа РСК-5 заменялась мощной запаянной рентгеновской трубкой БФВ-70 [9]. Вертикальный пучок первичного рентгеновского излучения падал на расположенную наклонно пластинку из исследуемого элемента. Вторичное рентгеновское излучение поступало на кристалл-анализатор и затем в регистрирующее устройство, в качестве которого можно было применять либо газовый счетчик, либо сконструированный нами люминесцентный счетчик. Он состоит из кристалла-люминофора, фотоумножителя и электронной схемы. С анода фотоумножителя электрический импульс поступает на предусилитель, собранный на лампе 6Ж4 с одним каскадом усиления, который смонтирован в общем кожухе со счетчиком. Далее импульс поступает на широкополосный усилитель, собранный на лампах 6Ж4, с верхней границей пропускания до 3,5 MHz и коэффициентом усиления порядка 1000. С усилителя импульс поступает на дискриминатор, собранный на двух лампах 6Ж4, при помощи которого подавляются импульсы ниже определенного значения амплитуды; установку дискриминатора можно регулировать. С анода второй лампы дискриминатора импульс передается на пересчетную приставку, собранную на лампах 6Н8 и дающую пересчет 16 : 1, с которой импульсы поступают на стандартную пересчетную схему (ПС-64) и электромеханический счетчик. В целом пересчетный блок позволяет считать до 10^5 имп $сек^{-1}$. Максимальный коэффициент пересчета равен 1024.

Блок анодного питания усилителя, собранный на лампах 6П3 и 6Н8, обеспечивает стабилизованное напряжение на выходе с коэффициентом стабилизации 0,1 %. Блок высокого напряжения фотоумножителя обеспечивает стабилизованное напряжение на выходе до 1,5 kV с коэффициентом стабилизации 0,1%. Как известно, кристаллы NaJ(Tl) весьма гигроскопичны. Поэтому в тех случаях, когда в качестве люминофора применялся кристалл NaJ(Tl), кристалл помещался в специальную упаковку, выполненную в форме прямоугольной коробочки с дном из стекла толщиной 1 мм и боковыми стенками из плексигласа. Размер кристалла $20 \times 5 \times 1$ мм. Сверху коробочка закрывалась тонкой алюминиевой фольгой толщиной 14 μ, служившей одновременно в качестве рефлектора. Стеклянное дно коробочки смазывалось вакуумным маслом, упаковка помещалась на фотокатод умножителя и держалась на нем при помощи смазки.

Все остальные кристаллы применялись без упаковки, смазывались вакуумным маслом и крепились на фотокатоде умножителя при помощи смазки. Фотоэлектронный умножитель применялся отечественный, типа ФЭУ-19 с перетяжкой, отобранный из нескольких десятков по лучшему отношению амплитуды сигнала к амплитуде собственного шума фотоумножителя.

Результаты экспериментов

1. Предварительные измерения были проведены на спектрах, возбужденных первичным методом.

В качестве кристалла-люминофора применялся кристалл NaJ(Tl). За меру эффективности счетчика была принята высота линий K_{α_1} и K_{α_2} над фоном. Снимались линии K_{α_1} и K_{α_2} для Cu^{29} при напряжении на трубке 28 kV и токе 50 mA (рис. 2) и для Ag^{47} при напряжении на трубке 25 kV и токе 15 mA (рис. 3). При измерениях использовался коэффициент пересчета $k = 256$. Время счета составляло 30 сек на точку.

Анализ рисунков показывает, что отношение пиков $\frac{\alpha_2 - \text{фон}}{\alpha_1 - \text{фон}} = 53\%$ для Cu^{29} и $\frac{\alpha_2 - \text{фон}}{\alpha_1 - \text{фон}} = 50\ \%$ для Ag^{47}.

Таким образом, соотношение пиков линий α_1 и α_2 получено удовлетворительное. Если произвести пересчет результатов к единому режиму работы рентгеновской трубки (15 mA и 35 kV), то получим следующие результаты: для линии Cu^{29} K_{α_1} 44 550 имп мин$^{-1}$ и для линии $Ag^{47}K_{\alpha_1}$ 69 600 имп мин$^{-1}$.

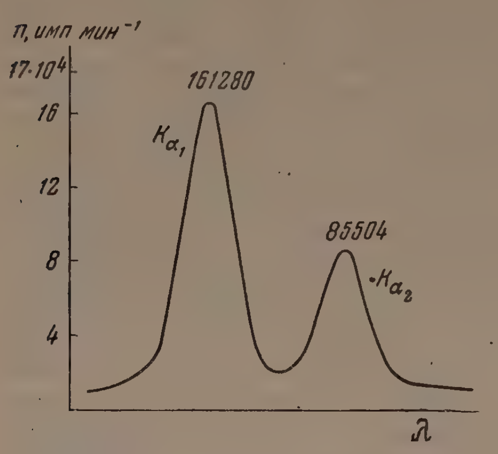


Рис. 2. K-спектр Cu^{29}, $n_{фон}=19968$

Рис. 3. K-спектр Ag^{47}, $n_{фон}=6570$

Таким образом, для серебра эффективность счета выше в полтора раза.

Попытка применить для регистрации спектров кристалл $CaWO_4$ не дала положительных результатов. Регистрация с этим кристаллом возможна, но эффективность регистрации незначительна.

2. Вторая серия измерений производилась на спектрах вторичного рентгеновского излучения. Напряжение на трубке составляло 27 kV, ток — 50 mA.

Эксперименты были поставлены с различными люминофорами с целью выявления люминофора, дающего бóльшую эффективность регистрации

Интенсивность линий K_{α_1} и K_{α_2} германия и рубидия, зарегистрированная газовым счетчиком и люминесцентным счетчиком с разными люминофорами

Люминофор	Интенсивность линии, имп мин$^{-1}$		Фон, имп мин$^{-1}$	Превышение интенсивности над фоном, имп мин$^{-1}$		$\frac{\alpha_2 - фон}{\alpha_1 - фон}$, %	$\frac{\alpha_1^л - фон}{\alpha_1^г - фон}$, %
	α_1	α_2		α_1 — фон	α_2 — фон		
Эмиссионный K-спектр германия							
NaJ(Tl)	60 160	38 400	17 280	42 880	21 120	49,3	5
KJ(Tl)	660 800	481 600	284 800	376 600	196 800	52,3	43,5
Стильбен	27 520	24 328	21 920	5 600	2 408	43,0	0,65
Газовый счетчик	9 472	4 320	832	8 640	3 488	41,0	1
Эмиссионный K-спектр рубидия							
NaJ(Tl)	33 536	26 272	18 496	15 040	7 776	51,5	6,7
CsJ(Tl)	76 160	57 920	46 560	29 600	11 360	38,4	13,2
KJ(Tl)	57 920	40 160	23 040	34 880	17 120	49	15,6
Талан	25 600	24 720	23 040	2 560	1 680	65,5	1,14
Газовый счетчик	2 384	1 280	144	2 240	1 136	50,06	1

рентгеновского излучения. За меру эффективности регистрации, как и ранее, была принята максимальная интенсивность спектральных линий над фоном. Далее в идентичных условиях были сняты те же линии при помощи газового счетчика в качестве регистрирующего устройства. Сравнение эффективности регистрации люминесцентного и газового счетчиков производилось по интенсивности линии K_{α_1}, причем интенсивность линий над фоном (для каждого исследуемого элемента), полученная при помощи газового счетчика, условно принималась за единицу. Результаты измерений для Ge^{32} и Rb^{37} сведены в таблицу.

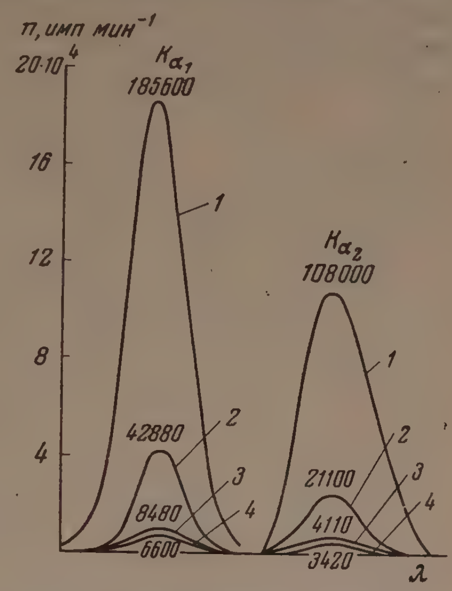


Рис. 4. *K*-спектр германия, зарегистрированный люминесцентным счетчиком с различными кристаллами ($k = 1024$): *1* — KJ(Tl), $n_{фон} = 27840$; *2* — NaJ(Tl), $n_{фон} = 17280$; *3* — газовый счетчик, $n_{фон} = 832$; *4* — стильбен, $n_{фон} = 6400$

Для каждого элемента в последней строке таблицы даны измерения, полученные с газовым счетчиком, в трех первых строках — с люминесцентным счетчиком, но с разными кристаллами-люминофорами. В последней графе таблицы дано отношение эффективности регистрации люминесцентного счетчика с данным люминофором к эффективности регистрации газового счетчика, принятой за единицу.

На рис. 4, в соответствии с данными таблицы, представлены линии K_{α_1} и K_{α_2} за вычетом фона для Ge^{32}, а на рис. 5 — для Rb^{37}; величина фона

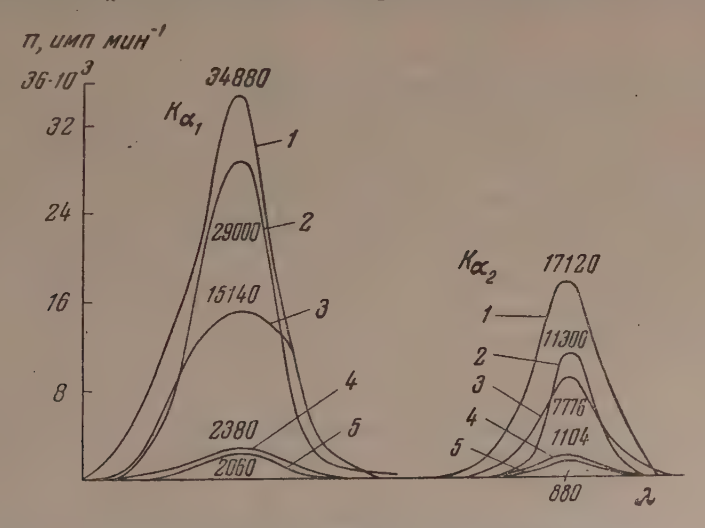


Рис. 5. *K*-спектр рубидия, зарегистрированный люминесцентным счетчиком с различными кристаллами: *1* — KJ(Tl), $n_{фон} = 23040$; *2* — CsJ(Tl), $n_{фон} = 46560$; *3* — NaJ(Tl), $n_{фон} = 18496$; *4* — газовый счетчик, $n_{фон} = 152$; *5* — талан, $n_{фон} = 23040$

для каждой кривой указана в подписи к рисункам. Аналогичные кривые были нами получены и для других элементов: Zr^{40}, Cu^{29}, Zn^{30} и др.

Анализ экспериментального материала показывает, что люминесцентный счетчик при работе с неорганическими кристаллами-люминофорами дает значительно более высокую эффективность регистрации, нежели газовый счетчик.

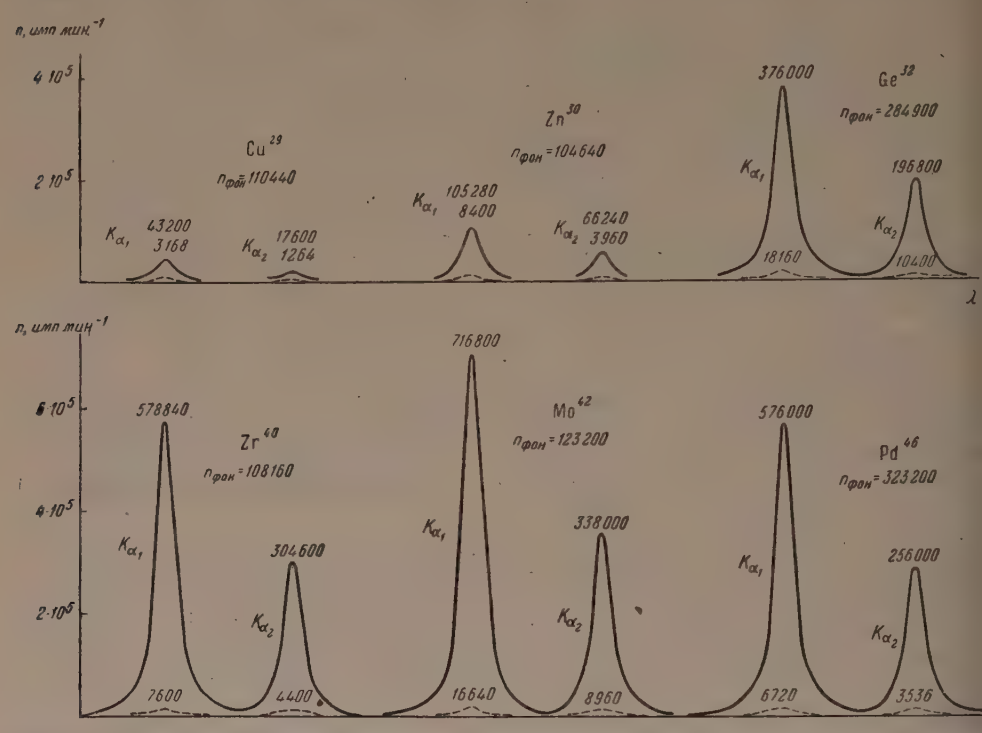


Рис 6. *K*-спектры различных элементов, зарегистрированные люминесцентным счетчиком с кристаллом KJ(Tl); коэффициент пересчета 1024

Наиболее высокую эффективность из всех имеющихся в нашем распоряжении люминофоров дал кристалл KJ(Tl).

Органические люминофоры стильбен и талан оказались мало эффективными и дали результаты даже ниже (стильбен), чем полученные с газовым счетчиком.

3. Следующая серия экспериментов была проведена с отобранным кристаллом KJ(Tl), дающим наиболее высокую эффективность регистрации. Снимались линии K_{α_1} и K_{α_2} для различных элементов с целью выявить зависимость эффективности регистрации от энергии снимаемых линий спектра.

На рис. 6 дана последовательность таких кривых, снятых с одним кристаллом KJ(Tl) для элементов: Cu^{29}, Zn^{30}, Ge^{32}, Rb^{37}, Zr^{40}, Mo^{42}, Pd^{46}. Полученные результаты показывают, что с ростом энергии наблюдается возрастание числа импульсов. Пунктиром на рис. 6 нанесены результаты регистрации линий газовым счетчиком. При сравнении очевидно преимущество люминесцентного счетчика перед газовым.

Применение люминесцентного счетчика при исследовании тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения

После описанных выше экспериментов, имевших целью выявить основные свойства люминесцентного счетчика как счетчика рентгеновских фотонов, мы сделали попытку практически применить люминесцентный счетчик для исследования тонкой структуры рентгеновских спектров по-

глощения. Мы провели исследование *K*-спектра поглощения брома в водном растворе NaBr. В качестве источника излучения с непрерывным рентгеновским спектром была использована рентгеновская трубка БВФ-70 с вольфрамовым антикатодом. Анализатором служил изогнутый кристалл кварца, причем использовались отражения от плоскостей (13$\bar{4}$0). Дисперсия составляла 2,46 XE мм$^{-1}$; ширина щели — 0,05 мм. Съемка спектра проводилась при режиме 50 kV и 100 mA.

Раствор NaBr, налитый в кварцевую кювету с тонкостенными окнами, помещался непосредственно за анализатором на пути пучка рентгеновых лучей, идущих от анализатора к счетчику. Для выявления тонкой структуры *K*-спектра брома необходимо было получить не менее 30 точек через 0,1 мм. Вначале этот спектр был получен нами при помощи газового счетчика. При работе с газовым счетчиком удовлетворительное статистическое усреднение могло быть достигнуто лишь при счете импульсов в течение не менее чем 20 мин на каждой точке. За это время в менее интенсивной части спектра поглощения набиралось около 10 600 имп при фоне 1600 имп ($I_{min} - I_{фон} = 9000$ имп).

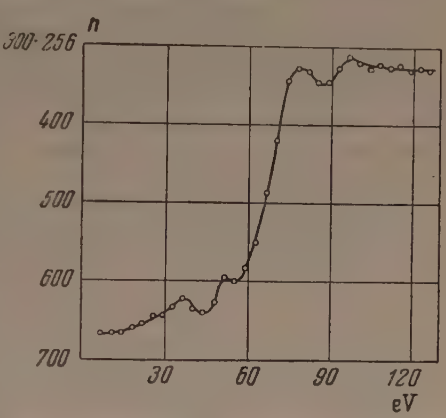


Рис. 7. *K*-спектр поглощения ионов Br′ в водном растворе NaBr, зарегистрированный при помощи люминесцентного счетчика; $I_0 = 748 \cdot 256$, $I_{фон} = 265 \cdot 256$

Съемка спектра поглощения занимала около 12 час. Затем в тех же самых условиях мы применили люминесцентный счетчик с люминофором KJ(Tl). Опытным путем было установлено, что при счете импульсов в течение 5 мин на каждой точке получается такое же статистическое усреднение, как и при счете с газовым счетчиком в течение 20 мин. При этом получались следующие значения: $I_0 = 192\,000$ имп, $I_{min} = 77\,000$ имп, $I_{фон} = 68\,000$ имп ($I_{min} - I_{фон} = 9000$ имп).

Полученный в этом случае *K*-спектр поглощения брома изображен на рис. 7. В отношении формы наблюдаемых максимумов и минимумов поглощения этот спектр идентичен спектру, зарегистрированному при помощи газового счетчика, однако на съемку спектра с люминесцентным счетчиком потребовалось менее 3 час.

Таким образом, уже первое практическое применение люминесцентного счетчика при исследовании спектров поглощения дало 4-кратную экономию времени. Но дело не только в экономии времени. Возможность получить спектр поглощения за сравнительно короткое время позволила обнаружить неизвестное до сих пор явление, заключающееся в том, что тонкая структура рентгеновского спектра изменяется в результате длительного воздействия рентгеновых лучей на поглощающий экран. Подробное освещение этого вопроса выходит, однако, за рамки настоящего сообщения.

Проведенные нами эксперименты по применению люминесцентного счетчика для регистрации интенсивности рентгеновских спектров показали безусловные преимущества этого счетчика по сравнению с газовым счетчиком. Эти исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Благодаря высокой эффективности регистрации, в десятки раз превышающей эффективность газового счетчика, применение люминесцентного счетчика позволяет повысить чувствительность рентгеноспектрального анализа по крайней мере на порядок величины по сравнению с газовым счетчиком.

2. Из шести испытанных нами органических и неорганических люминофоров для целей регистрации рентгеновских спектров может быть ре-

комендован кристалл KJ(Tl), как обладающий высокой эффективностью и не требующий упаковки.

3. Первое практическое применение люминесцентного счетчика для регистрации тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения дало хорошие результаты и позволило ускорить процесс регистрации в 4 раза.

4. При использовании люминесцентного счетчика для целей количественного рентгено-химического анализа необходимо учитывать зависимость эффективности регистрации от энергии регистрируемых линий.

5. Люминесцентный счетчик может быть использован также в работах по рентгеноструктурному анализу, особенно в тех случаях, когда необходимо исследовать химически неустойчивые сложные кристаллы и длительная экспозиция не допустима.

Институт кристаллографии Академии наук СССР
Институт геологических наук Академии наук СССР
Московский инженерно-физический институт

Цитированная литература

1. Arndt U. W., Atomics, 4, 217 (1953).
2. Нарбутт К. И., Изв. АН СССР, Серия физич., 17, 249 (1953).
3. Marshall F. H., Coltmen J. W., Bennett A. I., Rev. Sci. Instr., 19, 744 (1948).
4. Neissel J. P., Moore D. C., Phys. Rev., 78, 643 (1950).
5. West H. I. jr., Meyerhof W. E., Hefstandter R., Phys. Rev., 81, 141 (1951).
6. Brentano J. C. M., Ladany I., Rev. Sci. Instr., 25, 1028 (1954).
7. Robinson W. H., Jentschke W., Phys. Rev., 95, 1412 (1954).
8. Нарбутт К. И., Гильварг А. Б., Вайнштейн Э. Е., Беляев Л. М., Завод. лабор., 22, 1485 (1951).
9. Нарбутт К. И. и Фридман Е. М., Изв. АН СССР, Серия физич., 20, 136 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

М. А. БЛОХИН, Э. В. ТИМОФЕЕВА и Г. З. ЧУХЛОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ПО ВТОРИЧНЫМ РЕНТГЕНОВСКИМ СПЕКТРАМ

В данной работе количественный анализ по вторичным рентгеновским спектрам был применен для определения коэффициента диффузии серы в сталь и чугун. Работа была выполнена по предложению ЦЗЛ завода Ростсельмаш в связи с разработкой способа повышения износостойкости стали и чугуна путем поверхностного насыщения их серой (сульфидирования). Эту работу ЦЗЛ завода Ростсельмаш разрабатывает в творческом содружестве с РГУ им. В. М. Молотова. В частности, перед рентгеновской лабораторией кафедры общей физики была поставлена задача — изучить распределение серы по глубине сульфидированного металла.

Сульфидирование проводилось погружением металла в расплав серусодержащих солей.

Решение поставленной задачи требует проведения послойного количественного анализа на серу. Для этой цели обычно применяется химический анализ, что требует значительного количества анализируемого вещества. Его получают, снимая резцом на токарном станке с плоской торцовой поверхности сульфидированного цилиндра слой металла в виде стружки, которая затем анализируется. При этом наиболее тонкий слой, который еще удается снять с достаточной степенью точности, имеет толщину не менее 50 μ.

В применении к сульфидированным стали и чугуну химический анализ показал, что вся вошедшая в металл сера находится практически в первом 50-микронном слое. Следовательно, для подробного изучения распределения этой серы по глубине необходим более тонкий метод анализа.

Мы применили рентгеноспектральный метод по вторичным спектрам. Этот метод имеет ряд преимуществ перед химическим анализом и перед рентгеновским анализом по первичным спектрам: во-первых, для такого анализа нужно мало вещества; во-вторых, при анализе вещество мало греется и взятый для анализа образец не портится; третье, и основное, преимущество состоит в том, что вследствие сильного поглощения рентгеновского излучения серы в железе эффективная толщина анализируемого поверхностного слоя очень мала — около 1 μ, что позволяет подробно изучить распределение серы в тонком сульфидированном слое.

Таким образом, определение коэффициента диффузии было основано на послойном рентгеноспектральном анализе по мере сошлифовывания образца. Работа проводилась на длинноволновом рентгеновском флуоресцентном спектрометре, конструкции М. А. Блохина. Режим работы рентгеновской трубки: напряжение 30 kV, ток 20 mA; время счета импульсов 10 мин. Для разложения рентгеновых лучей в спектр был применен кристалл гипса. Замена обычно применяемого кристалла кварца гипсом обусловлена сильным селективным поглощением аналитической линии SK_α кремнием, входящим в состав кварца. Кристалл гипса при регистрации интенсивности счетной трубкой и возбуждении вторичного спектра серебряным анодом обеспечивал чувствительность анализа на серу около 0,08%.

Примененный в данной работе метод расчета коэффициента диффузии описан в статье Герцрикена и Лозовика [1]. Этот метод требует знания

времени сульфидирования и отношения концентраций на двух извест-ных глубинах.

Содержание серы в образце определялось по методу внешнего стандар-та путем сравнения с техническим сплавом железа и серы, содержавши известное количество серы (16,5 %). Первые измерения обнаружили, чт на глубине $\sim 5\mu$ серы практически нет. Это сразу показало, что рентге-носпектральный анализ наиболее приемлем для решения поставленно задачи. Это же заставило приготовлять образцы для анализа в виде плос-копараллельных (с точностью до 1μ) пластинок, что контролировалос оптиметром путем сравнения с мерительной плиткой.

Внешне сульфидированный слой представляет собой хрупкий желто серый налет на поверхности металла, который легко соскабливается; тол-щина налета — около 3μ. Желтоватый цвет налет имеет до глубины $\sim 1\mu$ а глубже он черный. Если весь этот налет соскоблить (например, лезвие бритвы), то под ним можно видеть блестящую черную, как бы вороненую поверхность.

В данной работе определялась концентрация серы, попавшей в метал из сульфидирующего расплава, сверх содержания серы, присутствова-шей в металле до сульфидирования.

Результаты рентгеноспектрального анализа распределения серы по глу-бине в чугуне и стали марки Ст. 45 оказались практически одинаковыми

Исследованный слой		Содержание серы, %
Желтый налет на поверхности		22
Черный слой на поверхности		18
На вороненой поверхности		11,5
Под вороненой поверхностью на глубине (μ)	0,5	7,4
	1,5	0,5
	3,5	$\leqslant 0,08$

Параллельно с данной работой А. Т. Шуваевым было проведено рент-геноструктурное исследование сульфидированного слоя. Оказалось, чт он содержит значительное количество FeS и FeS_2, причем FeS_2 обнаруже только в хрупком поверхностном слое и, повидимому, содержится тольк в наружной желтой его части (толщиной около 1μ); остальная, черна часть хрупкого слоя содержит в основном FeS.

Расчет коэффициента диффузии в объеме металла, расположенном по вороненой поверхностью, дал следующий результат при температуре 220

$$D = (2,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}.$$

Этот результат можно сравнить с данными, приведенными в кни Бэррера [2], где дана формула температурной зависимости D:

$$D = 1,6 \cdot 10^{-5} e^{-13350/T}. \qquad ($$

Из этой формулы для температуры 220° следует

$$D = 2,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}.$$

Такое расхождение с нашими данными объясняется приближенны характером формулы (1), которая с приведенными численными параметр ми приближенно верна лишь в интервале $950 \div 1050°$ и не пригодна в б лее широком интервале температур, как это следует из работы [3].

В заключение можно сказать, что описанным способом можно надежн и довольно быстро определять диффузию многих элементов в различны твердых телах.

Ростовский гос. университет
им. В. М. Молотова

Цитированная литература

1. Герцрикен С. Д., Лозовик В. Г., Вопросы физики металлов, с 78—96.— Изд. АН УССР, Киев, 1954.
2. Бэррер Р., Диффузия в твердых телах, стр. 252.— ИЛ, М., 1948.
3. Bramley A., Haywood F., Cooper A., Watts J., Trans. Farad Soc., 31, 707 (1925).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

С. М. КАРАЛЬНИК, И. Я. ДЕХТЯР, Д. М. КОМСКИЙ, В. Г. ЧУПРЫНА и Л. Г. НИКОЛАЕВА

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ В СВЯЗИ С ИХ МАГНИТНЫМ СОСТОЯНИЕМ

Начиная с некоторого времени, появились указания на важность исследований тонкой структуры рентгеновских спектров ферромагнитных веществ. Так, в [1] проведено сопоставление хода изменения индекса асимметрии $K_{\alpha_{1,2}}$-линий в элементах группы железа и значения магнитного момента для тех же веществ. В рентгеноспектральных исследованиях сплава состава Ni_3Mn одним из нас в 1951 г. [2] было проведено изучение зависимости тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения в этом сплаве от степени его упорядочения в связи с изменением магнитного состояния сплава.

Приблизительно в то же время Казанцев [3, 4], исследуя сплавы системы Fe—Cr, пришел к выводам о параллелизме в изменениях эмиссионных K_β-линий железа и хрома с изменением ферромагнитного состояния сплавов. Попытки изучения рентгеновских спектров атомов в сплавах при изменении магнитного состояния были предприняты в последнее время и другими исследователями (С. А. Немнонов и Н. Г. Трапезников, Н. Д. Борисов, В. И. Котляр).

Первоначально мы определяли изменение магнитного состояния, как и другие авторы, грубо качественно (путем внесения образцов в поле магнита).

Для дальнейшего изучения рентгеновских спектральных характеристик ферромагнитных сплавов при изменении магнитного состояния последних следовало, во-первых, сделать выбор — за какой из многочисленных магнитных характеристик вещества целесообразно следить, и, во-вторых, получить возможность количественного, а не только качественного суждения о соответствующем магнитном состоянии.

В качестве наиболее подходящей для указанных целей характеристики мы выбрали величину магнитного момента на атом в изучаемых металлах и сплавах и определяли ее из величины намагниченности при насыщении. В нашем распоряжении оказались сплавы никеля и марганца с различными добавками олова:

1) 84,2 % Ni + 13,8 % Mn + 2 % Sn, 2) 82,5 % Ni + 13,8 % Mn + +3,7 % Sn, 3) 78 % Ni + 16,8 % Mn + 5,2 % Sn.

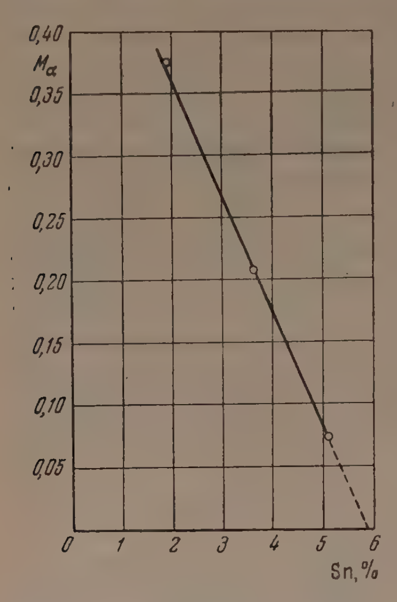
Ввиду того что образцы сплавов были малых размеров, пришлось применить при исследовании магнетометрическую методику и специально для этой цели изготовить магнетометр *.

Из рентгеновских спектральных характеристик мы исследовали K-края поглощения компонентов сплавов и частично K_{β_5}-линию никеля.

Исследования магнитных свойств сплавов показали, что значение магнитного момента на атом по мере добавления олова уменьшается, как это следует из графика (см. рисунок). Экстраполируя и, в первом приближении, не принимая во внимание несколько отличное содержание марганца в третьем сплаве, можно прийти к выводу, что при содержании олова в количестве приблизительно 6 % магнитный

* Дипломная работа Д. М. Комского.

момент никеля полностью подавляется. K-края спектра поглощения никеля в этих же сплавах с ростом содержания олова все больше смещаются в сторону коротких длин волн (величина смещения порядка нескольких электронвольт). Это смещение, по нашему мнению, можно интерпретировать как непосредственное указание на передачу атомами олова своих валентных электронов в $3d$-полосу никеля и обусловленное этим, как принято, подавление магнитного момента никеля. Однако, если считать, что атомы олова способны «отдавать» даже по четыре электрона для заполнения «дырок» в $3d$-полосе никеля в этом сплаве, необходимо иметь в последнем не 6 % олова (как это следует из наших опытов), а по меньшей мере 12 % (считая, что у никеля 0,6 «дырок» в $3d$-полосе и что его содержание в сплаве составляет 80 %). Если же, как оказывается на опыте, подавление магнитного момента происходит при меньшем содержании олова в сплаве, остается предположить, что, наряду с атомами олова, и атомы марганца (также «дефектного» металла) в рассматриваемых сплавах участвуют в подавлении магнитного момента; это предположение объясняет исчезновение намагничивания при меньшем содержании олова в сплаве. В этом случае следовало ожидать, как это до сих пор принимается, что и K-края спектра поглощения марганца в этих сплавах будут занимать более длинноволновое положение, чем в чистом металле. Однако наши опыты показали, что K-край спектра поглощения марганца в сплавах, так же как K-край спектра поглощения никеля, смещен по сравнению с его положением в чистом металле в сторону коротких длин волн.



Зависимость магнитного момента в сплавах Ni-Mn-Sn от содержания олова. По оси ординат отложено значение магнитного момента на атом в магнетонах Бора

Полученные нами экспериментальные данные носят качественный характер, и необходимо их дальнейшее накопление. Тем не менее наличие этих данных указывает на трудности принципиального характера. Разрешения этих трудностей можно, повидимому, искать в двух направлениях: 1) в пересмотре утверждений о существовании якобы установленной опытами непосредственной корреляции между изменением ферромагнитного состояния сплавов и изменением рентгеноспектральных характеристик компонентов этих сплавов и 2) возможно, в пересмотре принятой ныне интерпретации изменений в рентгеновских спектрах.

Остановимся на первом из них. В опытах [2] были обнаружены изменения в рентгеновских спектрах при изменении магнитного состояния сплава Ni_3Mn. Но при этом, как известно, изменяется состояние упорядочения сплава. Поэтому, конечно, необходимо выяснить влияние упорядочения и магнитного состояния порознь. Это тем более необходимо, что связь между ферромагнетизмом и упорядочением неопределенная и корреляция не всегда достоверна [5].

Интерпретация опытных данных Казанцева [3, 4] также требует осторожности. Действительно, в его работе изменения в рентгеновских спектрах (расширение K_{β_5}-линии железа в коротковолновую сторону и сужение K_{β_5}-линии хрома) носят одинаковый характер как при изменении концентрации сплавов, когда ферромагнитные свойства при каком-то определенном составе полностью исчезают, так и при переходе температуры через точку Кюри. Но именно это обстоятельство и должно

обратить на себя внимание, так как изменение магнитного состояния как в одном, так и в другом случаях обусловлено, повидимому, совершенно различными механизмами. Если при изменении концентрации сплавов еще можно говорить об изменении степени передачи электронов атомами и заполнения $3d$-полосы ферромагнетика, то при изменении температуры механизм исчезновения ферромагнетизма, повидимому, совершенно иной.

Значит, вполне возможно, что правильнее было бы сопоставлять не изменения в рентгеновских спектрах с изменением магнитного состояния, а и те и другие — с изменением какой-то третьей величины. Этой величиной, по нашему мнению, являются силы связи между атомами в сплавах при различных составах и состояниях последних. Именно изменение сил связи должно сказаться и на рентгеновских спектрах атомов, и на магнитных характеристиках сплавов, а также на других физических свойствах сплавов.

Заметим кстати (хотя подробно об этом мы намерены говорить в другом месте), что наблюдавшиеся Казанцевым изменения в рентгеновских спектрах можно истолковать с точки зрения развиваемого одним из нас взгляда [6]; при этом существенным оказывается предположение о заполнении $3d$-оболочки $4s$-электронами своего же атома [7, 8] при высоких температурах.

В последнее время при рентгеноспектральном исследовании системы сплавов железо-алюминий* мы получили новые данные, которые показывают, какой из двух факторов — упорядочение или изменение магнитных свойств сплава — оказывает основное влияние на рентгеноспектральные характеристики атомов в сплаве (о чем речь шла выше). Наряду с прочими результатами удалось установить, что образцы сплава с содержанием алюминия 50% при отсутствии в них порядка (не обнаруживались сверхструктурные линии на дебаеграммах) обладали магнитными свойствами, а при наличии в них порядка эти свойства отсутствовали. В то же время при наличии порядка в сплаве K-край спектра поглощения железа имеет меньшую длину волны, чем при его отсутствии. В сплаве состава Ni_3Mn более коротковолновое положение K-краев спектров поглощения также соответствует наличию порядка, но при этом, наоборот, появляются магнитные свойства. Очевидно, что в подобных случаях корреляцию следует искать между изменением состояния упорядочения и изменениями в рентгеновских спектрах, а не между последними и изменениями магнитного состояния.

Заметим также (на основании предварительных данных, полученных при рентгеноспектральных исследованиях сплавов системы кобальт-алюминий*), что, повидимому, имеет смысл сопоставить зависимость изменения рентгеновских спектров атомов сплавов от концентрации сплава с зависимостью температуры магнитного превращения от состава. Это, повидимому, также является проявлением высказанного выше утверждения о решающем влиянии характера сил связи сплава на рентгеноспектральные характеристики компонентов сплавов переходных металлов.

Таким образом, подводя итоги, можно сделать следующий вывод. Если считать, как это принято в последнее время, что совместные исследования рентгеноспектральных характеристик и магнитных свойств ферромагнитных металлов и сплавов могут дать ценные сведения о природе ферромагнетизма, то при этом следует иметь в виду, что корреляция здесь не является столь простой, непосредственной и достоверной, как это представлялось до сих пор ряду исследователей. Нам кажется, что для объяснения наблюдаемых эффектов в рентгеновских спектрах следует привлечь отличную от существующих точку зрения на механизм изменения рентгеновских спектров в сплавах. Именно это, как мы надеемся, даст возможность пролить свет на механизм связи между атомами.

* Совместно с С. Литовченко.

Цитированная литература

1. Вайнштейн Э. Е., Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1950.
2. Каральник С. М., Автореф. диссерт., КГУ 1952.
3. Блохин М. А., Физика рентгеновых лучей, стр. 332. —ГИТТЛ, М., 1953.
4. Казанцев В. А., ДАН СССР, **101**, 477 (1955).
5. Баррет Ч. С., Структура металлов, стр. 314.— Металлургиздат, М., 1948.
6. Каральник С. М., см. настоящий номер журнала, стр. 815.
7. Дехтяр И. Я., ДАН СССР, **85**, 583 (1952).
8. Боровский И. Б., Гуров К. П., Дицман С. А., Батырев В. А., Тезисы докладов 5-го Всесоюзного совещания по применению рентгеновых лучей, стр. 9.— ЛГУ, Л., 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Г. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

С. М. КАРАЛЬНИК

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И МЕЖАТОМНАЯ СВЯЗЬ В СПЛАВАХ

Изучение сил связи между атомами в металлах и их сплавах — одна из важных проблем физики металлов. Оценка величины межатомной связи, как известно, может быть произведена путем изучения таких характеристик, так теплота сублимации, энергия активации диффузии, модуль упругости, коэффициент теплового расширения, характеристическая температура, межатомные расстояния, и изучения данных об электронной плотности, полученных на основании применения рентгенографического анализа, а также при изучении теплового фактора рассеяния рентгеновых лучей [1, 2].

В настоящей статье мы хотим обратить внимание на некоторые экспериментальные факты из области изучения рентгеновских спектров поглощения атомов переходных металлов и их сплавов.

И. Я. Дехтяр показал [3], что по мере увеличения в сплавах системы кобальт—хром содержания хрома до 25 % длина волны K-края спектра поглощения кобальта уменьшается. В исследовании И. Сорокина [4] показано, что с увеличением в сплавах системы марганец—алюминий содержания алюминия K-край спектра поглощения марганца также смещается в сторону коротких длин волн. При изучении нами ряда сплавов никеля с хромом, никеля с марганцем и ряда тройных сплавов [5] также было установлено, что K-края спектров поглощения атомов компонентов сплава смещаются в сторону коротких длин волн по сравнению с их положением для чистых металлов. Аналогичные результаты получены для K-края спектра поглощения железа в системе железо—хром*. В таблице приведены некоторые данные, иллюстрирующие сказанное выше.

Смещение K-краев спектров поглощения металлов—компонентов сплавов в сторону коротких длин волн по сравнению с их положением в чистых металлах

Сплавы	Концентрация второго компонента, %	Смещение K края, eV	
		первого компонента	второго компонента
Fe-Cr	8	0,8 ± 0,8**	
	16	1,3 ± 0,8	
	30	2,4 ± 0,8	
Co-Cr	5	0,6 ± 0,8	
	10	1,6 ± 0,8	
	25	4,1 ± 0,8	
Ni-Cr	7,5	0,8 ± 0,6	2,2 ± 0,7
	17,1	1,1 ± 0,6	2,2 ± 0,7
	20,6	1,7 ± 0,6	1,5 ± 0,7
Ni-Mn (неупорядоч.)	26	1,4 ± 0,6	4,3 ± 0,7
Ni-Mn (упорядоч.)	26	3,9 ± 0,6	6,5 ± 0,7

* Данные Л. Николаевой.

** Для погрешностей дано максимальное значение.

С другой стороны, известно, что в перечисленных сплавах межатомна связь усиливается по сравнению с величиной связи в чистых компонентах Сопоставляя эти факты, нельзя не обратить внимание на то, что увели чение межатомной связи, повидимому, обусловливает смещение K-кра спектра поглощения компонентов в сторону коротких длин волн по сравне нию с его положением в чистом металле или сплаве с более слабой связью В этом отношении интересен и обнаруженный нами факт [5] уменьшени длины волны K-краев спектров поглощения никеля и марганца в упоря доченном сплаве состава, близкого к стехиометрическому Ni_3Mn по срав нению с их положением в этом сплаве, когда он разупорядочен. Можн полагать, что силы связи между атомами в упорядоченном состояни больше, чем при отсутствии порядка.

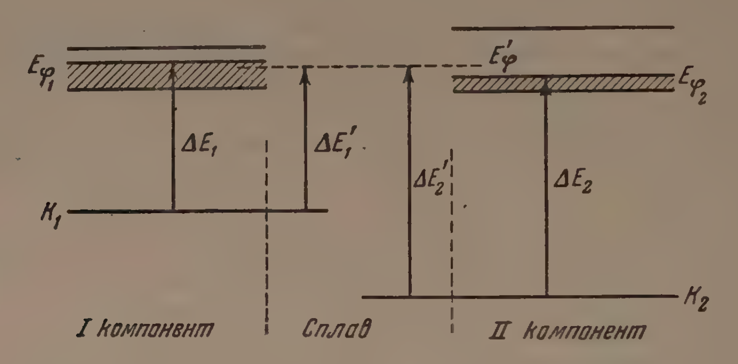


Рис. 1. Схема смещения K-краев спектров поглощения компонентов в сплаве по сравнению с их положением у чистых металлов

Связь между этими фактами, повидимому, нельзя считать случайной* и необходимо разобраться в возможной причине такой корреляции.

При этом сразу возникает ряд трудностей. Например, величины упо мянутых смещений K-краев спектров поглощения достигают нескольки (до 5—6) электронвольт, а величины изменений энергии связи при пе реходе от чистого компонента к сплаву не превышают долей электрон вольта. Далее, если, как это принято считать в современной теори рентгеновских спектров, положение K-края спектра поглощения отвечае величине энергии Ферми в металле (сплаве), из факта изменения си связи в последнем нельзя сделать заключения о том, к какому смеще нию K-края спектра поглощения — в сторону коротких или длинны волн — это может привести.

С точки зрения принятой интерпретации изменения рентгеновски спектров в сплавах встречает трудности и установленный нами [5] фа смещения в одном направлении (коротковолновом) K-краев спектров п глощения всех компонентов сплава при переходе к сплаву с усиленны взаимодействием между атомами. Действительно, установление обще энергии Ферми для всего сплава, повидимому (если не делать дополни тельных предположений), приведет к смещению K-краев спектров п глощения компонентов сплава в разном направлении по сравнению с и положением в чистых металлах. Это следует из приведенной на рис. 1 сх мы. Здесь E_{φ}—энергия Ферми, K — энергия K-уровня атома, ΔE- энергия, соответствующая K-поглощению; индексы 1, 2 относятся к пе вому и второму компонентам, обозначения со штрихами — к компоне

* Следует, быть может, хотя это уже не относится к области физики сплаво обратить внимание и на эмпирическое «правило Кунцля», которое констатирует у личение смещения K-края спектра поглощения в сторону коротких длин волн с у личением валентности атомов в соединениях, когда также можно говорить об усилен связи в молекулах.

там в сплаве. Из схемы видно, что K-край спектра поглощения первого компонента в сплаве должен сместиться в сторону длинных волн по сравнению с его положением в чистом металле, а для второго компонента имеет место обратная картина.

Трудно истолковать также и обнаруженные на опыте изменения формы эмиссионных рентгеновских $K_{\alpha_{1,2}}$-линий [6] или их положения [7], т. е. тех линий, происхождение которых обусловлено переходами электронов

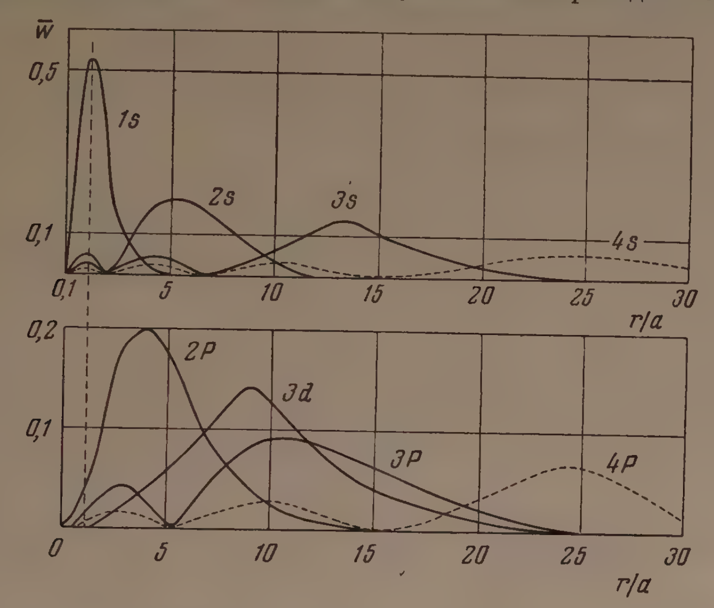


Рис. 2. Вероятности нахождения электрона на различных расстояниях от ядра для разных состояний атома водорода

между глубоколежащими уровнями атома, не подверженными, как это принято считать, действию химической связи.

Нам представляется, что упомянутые изменения рентгеновских спектров атомов в сплавах можно объяснить, если принять во внимание степень экранирования внешними электронами атома его внутренних электронов, а также изменение степени этого экранирования при изменении величины и характера химической связи атомов в различных условиях.

Квантовая механика дает возможность получить представление о распределении заряда в различных состояниях атома. На рис. 2, составленном по [8], даны вероятности нахождения электрона на различных расстояниях от ядра для разных состояний атома водорода. По оси абсцисс отложено расстояние в радиусах атома водорода, а по оси ординат — вероятность $(\overline{w})$ нахождения электрона между r и $r + dr$. Главный максимум для каждого состояния приходится на расстоянии, равном радиусу соответствующих орбит Бора. Вместе с тем имеется малая, но конечная вероятность нахождения электрона и на расстояниях, меньших радиуса орбиты Бора для низших состояний. Иными словами, имеется некоторая вероятность того, что внешний электрон будет находиться внутри оболочки внутренних электронов. В частности, для электрона $4s$ имеется, хотя и очень малая, но конечная вероятность нахождения внутри $1s$-оболочки. Конечное значение электронной плотности внешнего электрона внутри глубоко лежащей внутренней оболочки приводит к экранированию взаимодействия внутреннего электрона с ядром. Очевидно, что степень этого экранирования изменяется с изменением сил связи атома со своими соседями, так как последняя связь обусловлена внешними электронами, т. е. изменяется вероятность экранирования ими внутренних электронов, а

значит, и сила связи внутреннего электрона с ядром. С другой стороны, поскольку энергия K-края спектра поглощения атома соответствует энергии связи K-электрона с ядром, изменение этой связи скажется на положении K-края спектра поглощения.

Что касается порядка величины указанного эффекта, то о нем можно составить представление, исходя из таких соображений. Полное пребывание внешнего электрона внутри K-оболочки фактически эквивалентно уменьшению заряда ядра на единицу. А это, в свою очередь, обусловило бы изменение положения K-края спектра поглощения, например для элементов группы железа, приблизительно на 600 eV. Наблюдаемое же на опыте изменение составляет несколько электронвольт, что, повидимому, обусловлено соответствующей малой вероятностью пребывания внешнего электрона внутри K-оболочки *.

Использование картины распределения плотности заряда в атоме водорода для объяснения процессов в сложных атомах, повидимому, не должно встретить принципиальных возражений. Для подтверждения этого можно привести, например, аналогичные картины распределения заряда в сложных атомах, полученные по методу Хартри — Фока [9], и другие соображения.

При использовании указанной картины сформулированные выше затруднения находят, по крайней мере, качественное объяснение. Именно, увеличение сил связи атомов при участии в них внешнего, например, $4s$-электрона данного атома приведет к уменьшению вероятности пребывания последнего в пределах своего атома, а значит, к уменьшению степени экранирования им внутреннего $1s$-электрона, что, в свою очередь, приведет к увеличению связи $1s$-электрона со своим ядром, в результате чего K-край спектра поглощения должен сместиться в сторону коротких длин волн (по сравнению с тем его положением, когда связь между атомами была слабее). Поскольку же связь между атомами обусловлена участием электронов взаимодействующих атомов — партнеров по связи, то и K-край спектра поглощения атома компонента также может сместиться в сторону коротких длин волн.

Разрешается и трудность, связанная с величиной смещения (на несколько электронвольт), так как она обусловлена изменением связи внутреннего электрона со своим атомом, а не изменением самой энергии связи между атомами. Таким образом, изменение сил связи внутреннего электрона со своим ядром свидетельствует только об изменении связи между атомами. Именно малые изменения в состоянии $4s$-электронов, точнее — изменения вероятности их пребывания в области $1s$-оболочки при изменении сил связи между атомами, заметно сказываются на связи K-электрона с ядром, а это, в свою очередь, проявляется в положении K-края спектра поглощения.

В этой картине заложены и другие возможности. В частности, очевидной становится причина изменения формы $K_{\alpha_{1,2}}$-линий. Действительно, поскольку изменения степени экранирования внутренних электронов, наступающие вследствие вовлечения внешних электронов в связь, сказываются на глубоких уровнях, очевидно, что именно это вызывает изменение формы линий, обусловленных переходами электронов между этими уровнями.

Развитые выше представления позволяют рассмотреть и другие возможности перераспределения электронов между атомами при вступлении их в связь (в том числе и заполнение $3d$-вакансий в переходных элементах). Однако из-за ограниченности места мы не можем остановиться на этом более подробно. Укажем лишь, что привлечение для этого данных по рентгеновским эмиссионным спектрам, притом атомов всех компо-

* По приближенной оценке М. А. Кривоглаза в случае железа она составляет величину порядка 0,01 для одного электрона.

ментов сплава, очень важно. Именно при этом открывается возможность получения сведений не только о степени изменения связи электрона со своим атомом, но и о возможной дальнейшей «локализации» электрона в результате изменения сил связи между атомами.

Существенным в этом подходе является преимущественное значение ближнего окружения при объяснении связи. Важным является и то, что путем рентгеноспектральных исследований можно получить дополнительные (по сравнению с другими, упомянутыми в начале статьи методами) сведения о силах и механизме связи в сплавах. На этом пути вырисовывается также возможность единообразного подхода в интерпретации механизма сил связи не только в случае сплавов, но и в случае веществ других классов.

В заключение пользуюсь возможностью выразить свою признательность А. Г. Леснику за ценное обсуждение и Г. С. Жданову за проявленный им интерес к сообщению.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Крицкая В. К., Курдюмов Г. В., Стеллецкая Т. И., ДАН СССР, 98, 63 (1954); Курдюмов Г. В., Травина Н. Т., ДАН СССР. 99, 77 (1954).
2. Иверонова В. И., Кузьмина З. И., Футерлендер С. И., Детлаф Е. И., Изв. АН СССР, Серия физич., 15, 44 (1951).
3. Дехтяр И. Я., ЖЭТФ, 10, 499 (1940).
4. Блохин М. А., УФН, 29, 125 (1946).
5. Каральник С. М., Физический сборник научных записок КГУ, 7, 105 (1955).
6. Вайнштейн Э. Е., Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1950.
7. Жмудский А. З., ЖЭТФ, 11, 565 (1941).
8. Блохинцев Д. И., Основы квантовой механики, стр. 192.— ГТТИ, М.— Л., 1949.
9. Джеймс Р., Оптические принципы диффракции рентгеновых лучей кристаллом.—ИЛ, М., 1950.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Т. М. СЕРЕДА

О РАСШИФРОВКЕ ДИФФРАКЦИОННЫХ КАРТИН, ПОЛУЧАЕМЫХ ОТ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ ТЕЛ, МЕТОДОМ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Метод радиального распределения, позволяющий получать непосредственно по экспериментальным данным ряд важных сведений о межатомных расстояниях в структуре, имеет для решения структурной задачи, несомненно, большую ценность. В области электронографического структурного анализа применение этого метода к исследованию аморфных тел встречает, однако, ряд серьезных трудностей, до конца еще не преодоленных. Остается до настоящего времени неразработанным прецизионный метод интегрального анализа Фурье для определения функции радиального распределения в целях изучения систем, состоящих из атомов нескольких сортов.

Не имеется единой теоретически обоснованной точки зрения на приемы исключения фона при математической обработке микрофотограмм, вследствие чего относящиеся сюда вопросы, от правильного ответа на которые в значительной степени зависит убедительность получаемых результатов и их достоверность, решаются различными авторами по разнообразным схемам, опирающимся главным образом на частные удачи их применения в отдельных случаях.

Секторная методика съемки электронограмм, ставящая своей целью автоматически решать указанную задачу, в настоящее время еще недостаточно разработана и распространена. Между тем, в электронографическом анализе строения аморфных тел нередко приходится иметь дело с очень диффузными электронограммами, объективное микрофотометрирование которых не дает возоможности с необходимой для расчетов точностью определить положение и тем более оценить интенсивность диффракционных колец, хорошо различаемых глазом на снимках.

В данных обстоятельствах неизбежной остается визуальная методика изучения диффракционных картин.

Упрощенный метод радиального распределения, предложенный первоначально Брокуэем и Паулингом [1] для расшифровки электронограмм, получаемых от молекул газов и паров, позволяет в значительной мере обойти указанные трудности. Он в одинаковой мере применим как в случае образованных атомами одного сорта структур, так и в случае систем, состоящих из атомов нескольких сортов; основанный лишь на результатах измерения диаметров диффракционных колец и на оценке их относительной интенсивности метод не требует обязательного микрофотометрирования и, таким образом, призван замещать прецизионный анализ Фурье в тех областях структурного анализа, в которых применение последнего по указанным причинам оказывается затруднительным.

Однако попытки автора [2] и других исследователей [3] использовать упрощенный метод радиального распределения для изучения структуры некоторых конденсированных тел не дали удовлетворительных результатов: построенные на его основе кривые $D(r)$ оставили невыясненными межатомные расстояния, соответствующие первым, по порядку величины

радиусам координационных сфер. Метод Брокуэя и Паулинга, как известно, не может дать ответа и на очень важный для определения структуры вопрос о числе атомов, находящихся на показанных кривой $D(r)$ расстояниях, даже в простейших случаях тел, состоящих из атомов одного сорта. Причина этих недостатков упрощенного метода радиального распределения кроется все же не в существе визуальной методики, на использование которой он опирается, а является результатом недостаточной математической разработки теории, положенной авторами метода в его основу. Выяснению некоторых дополнительных возможностей, которые дает визуальная методика для целей структурного анализа, и посвящена настоящая работа.

Ограничимся вначале одноатомной жидкостью и рассмотрим, как надо преобразовать применительно к визуальной методике изучения диффракционных картин выражение, которое дается для функции $I(\mu)$ [4] в общей теории рассеяния на произвольном скоплении рассеивающих центров:

$$I_{\text{ког}}(\mu) = N\,|f|^2 \left\{1 - \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\rho_0 - \rho(r)\right] \frac{\sin \mu r}{\mu r}\, d\mu\right\}, \qquad (1)$$

где

$$\mu = 4\pi \sin \vartheta / \lambda.$$

Будем исходить из опыта использования метода проб и ошибок, широко и с успехом применяемого в структурном анализе аморфных тел. Кривая $I(\mu)$ [5], построенная по соотношению

$$I(\mu) = \frac{I_{\text{мол}}}{I_{\text{ат}} + I_{\text{неког}}} = \sum_{p \neq q}\sum Z_p Z_q \frac{\sin \mu r_{pq}}{\mu r_{pq}} \qquad (2)$$

для испытания модели структуры, как показывает многообразное применение метода проб и ошибок, «передает вплоть до качественных характеристик картину максимумов, видимую глазом на снимках», и может, таким образом, рассматриваться как приближенное графическое ее изображение.

Отметив, что функция $I(\mu)$, заданная формулой (1), определяет полную величину всего когерентного рассеяния, атомная компонента которого выражается первым слагаемым $N\,|f|^2$, легко находим, что преобразование (1) к виду (2) приводит, с учетом свойств I некогерентного рассеяния в формуле (2), к следующему выражению для функции $I(\mu)$:

$$I(\mu) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[\rho(r) - \rho_0\right] \frac{\sin \mu r}{\mu r}\, d\mu, \qquad (3)$$

откуда, применяя к (3) преобразование Фурье и опуская постоянные множители в связи с произвольностью выбора масштабной единицы шкалы интенсивностей, используемой при визуальной методике, получаем

$$D(r) = \rho(r) - \rho_0 = k \int_0^\infty \mu^2 I \frac{\sin \mu r}{\mu r}\, d\mu. \qquad (4)$$

Соотношение (4) и решает поставленную задачу. Полученное для функции $D(r)$ выражение представляет собой интегральную формулу, при помощи которой задается функция $D(r)$ с учетом визуальной методики изучения диффракционных картин.

Данное выше определение (4) функции $D(r)$ позволяет получить цен ные сведения о числе атомов, находящихся на расстояниях, выявленны кривой $D(r)$, — возможность, не раскрытая в работах, посвященны визуальной методике в структурном анализе. В случае жесткой плотно упаковки одинаковых атомов диаметра S_0 число атомов, находящихся н одном из возможных для них расстояний (ms_0), дается следующим выра жением:

$$N_m = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi m^2 s_0^2 \rho(r_m). \quad (5$$

Отсюда для ординаты кривой $D(r)$, согласно (4), имеем

$$D(r_m) = k'' \frac{N_m}{m^2} - \rho_0. \quad (6)$$

При этом формула (6) для первой координационной сферы принимает вид

$$D(r_1) = k'' N_1 - \rho_0. \quad (7)$$

Из (6) и (7) почленным делением, пренебрегая малой величиной ρ_0 (порядка 10^{-2} атом Å^{-3}) и вводя обозначения

$$\frac{D(r_m)}{D(r_1)} = L_m \quad \text{и} \quad \frac{N_m}{N_1} = n_m,$$

находим приближенное соотношение

$$n_m = L_m m^2. \quad (8)$$

Если в жестко упакованное скопление атомов внесена некоторая степень неупорядоченности, то концентрация возможных атомных положений на сферах определенных радиусов несколько размывается и спектр функции $\rho(r)$ становится непрерывным. При этом положения максимумов, как это на примере расплава металлов показал В. И. Данилов, сохраняются почти прежними, лишь немного смещаясь в сторону бо́льших r, а равенство (6), определяющее высоту максимумов кривой $D(r)$, и в этом случае остается приближенно верным.

Для вывода соотношения, определяющего ординаты максимумов кривой $D(r)$ в общем случае структур, состоящих из атомов нескольких сортов, исследуем функцию $D(r)$, заданную формулой (4). При помощи (2) интегральное выражение (4) может быть представлено в следующем виде:

$$D(r) = k \int_0^\infty \mu^2 \left[\sum_{p \neq q}\sum Z_p Z_q \frac{\sin \mu r_{pq}}{\mu r_{pq}} \cdot \frac{\sin \mu r}{\mu r} \right] d\mu. \quad (9)$$

Интегрируя в пределах от 0 до числа $+M$, которое, если необходимо, можно в дальнейшем положить стремящимся к $+\infty$, получаем

$$D(r) = \frac{k}{r} \sum_{p \neq q}\sum \frac{Z_p Z_q}{r_{pq}} \left[\frac{\sin (r - r_{pq}) M}{r - r_{pq}} - \frac{\sin (r + r_{pq}) M}{r + r_{pq}} \right]. \quad (10$$

Рассмотрев свойства функции типа $\frac{\sin Mx}{x}$, можно видеть, что каждый член суммы (10), имеющий существенную величину в точке $r = r_{pq}$, обра тится в

$$d_{pq} = \frac{k Z_p Z_q M}{r_{pq}^2}, \quad (11$$

и, следовательно, ордината кривой $D(r)$ при $r = r_{pq}$ будет равна

$$D(r_{pq}) = k'\Sigma \frac{Z_p Z_q}{r_{pq}^2}. \qquad (12)$$

Здесь суммирование производится по всем парам атомов, находящихся на взаимном расстоянии r_{pq}.

Практическая значимость структурных исследований, проводимых с применением формулы (3), так же как и в случае использования прецизионного метода интегрального анализа Фурье в рентгеноструктурном анализе веществ, состоящих из атомов нескольких сортов, заключается в том, что эти исследования, совместно с определением величины межатомных расстояний, помогают в отборе испытуемых моделей, подтверждая или отвергая общую идею строения изучаемой структуры.

Необходимое для расчетов значение коэффициента k получаем, используя формулу (6) и полученные соотношения (8) и (12) в результате подстановки в них числа атомов, соответствующих первой координационной сфере предположенной структуры. В сочетании с методом проб и ошибок упрощенный метод радиального распределения служит, таким образом, решению структурной задачи.

Для полного определения функции $D(r)$, заданной выражением (4), можно воспользоваться одним из способов приближенного вычисления интегралов, если снята экспериментальная кривая $I(\mu)$. В упрощенном методе радиального распределения этой цели служит специальное расчетное соотношение для $D(r)$, заменяющее интегральную формулу конечной суммой, содержащей по одному слагаемому на каждое диффракционное кольцо.

Автором в работе, посвященной исследованию строения аморфных окисей алюминия [2], показано, что указанные в начале статьи недостатки расчета по упрощенному методу можно значительно ослабить, если для вычисления кривой $D(r)$ воспользоваться следующим приближенным равенством:

$$D(r) = \int_a^b \mu I \frac{\sin \mu r}{\mu r} d\mu = k \sum_i \mu_i^2 I_i \frac{\sin \mu_i r}{\mu_i r}, \qquad (13)$$

математически тождественным формуле Чебышева для приближенного вычисления определенных интегралов в пределах ее применимости ($i < 10$; $i \neq 8$).

Елецкий педагогический институт

Цитированная литература

1. Брокуэй Л. О., УФН, 17, 173 (1937).
2. Середа Т. М., Диссертация, Институт физ. хим. АН СССР, 1953.
3. Татаринова Л. И., Диссертация, Институт кристаллографии АН СССР, 1956.
4. Джеймс З. Р., Оптические принципы диффракции рентгеновских лучей.— ИЛ, М., 1950.
5. Пинскер З. Г., Диффракция электронов.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1942.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

М. В. МАЛЬЦЕВ, Ю. Д. ЧИСТЯКОВ и М. И. ЦЫПИН

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ЖИДКОМ АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ

Исследованию окисных пленок, образующихся на поверхности твердых металлов, за последние годы было посвящено большое число работ [1—5].

Относительно структуры и свойств окисных пленок на расплавленных металлах имеются весьма ограниченные сведения [6]. Вместе с тем такие данные приобретают в настоящее время большое практическое значение в связи с постановкой проблемы повышения качества металла.

Как известно, неметаллические включения в виде окисных пленок, возникающих на поверхности металлической ванны, при перемешивании металла часто попадают в тело слитка или отливки, нарушают их однородность и снижают качество изделий.

Изучение природы этих пленок представляет собой первый шаг к познанию процессов рафинировки металлов от окисных включений, а также к познанию защитных и других свойств окисных пленок.

Целью настоящего исследования являлось изучение структуры и некоторых свойств окисных пленок, образующихся на жидком алюминии и его сплавах.

Нами была изучена структура окисных пленок, снятых при различных температурах с расплавленного алюминия высшей чистоты 99,99%, с двойных сплавов: Al-Cu, Al-Mg, Al-Zn, Al-Mn, Al-Si, Al-Fe и некоторых более сложных по составу промышленных алюминиевых сплавов: АМц, АМг, АВ, Д1, Д16, Д6, Д3П, АК5, АК8, В95, АЛ1, АЛ3 и АЛ8.

В отличие от ранее применявшихся методов получения окисных пленок (напыления алюминия в вакууме на кварцевую пластинку и последующего его окисления) в настоящей работе исследования проводились на пленках, снятых непосредственно с жидкой ванны при помощи небольшого кольца из нихромовой проволоки. Снятие пленок производилось при температурах 660, 670, 680, 690, 700, 800, 900, 1000 и 1100°. Структура полученных пленок изучалась в пучке проходящих электронов на электронографе ЭМ-4.

Проведенные нами исследования показали, что окисная пленка на чистом алюминии до температуры 670—680° имеет аморфное строение, о чем свидетельствует отсутствие диффракционных колец на полученных электронограммах (рис. 1, *а*).

При температуре 680—690° совершается переход из аморфного состояния в кристаллическое, и на электронограммах появляются четкие линии, отвечающие кубической решетке окиси алюминия γ-Al_2O_3 (рис. 1,*б*,*в*).

Кроме этого, на электронограммах видны линии алюминия, частично увлекаемого пленкой в процессе снятия с расплава. Характерная особенность всех электронограмм, полученных с пленок до температуры 800°,— это присутствие на кольцах алюминия максимумов, свидетельствующих о наличии определенной ориентировки (текстуры) зерен алюминия на окисной пленке. Появление текстуры указывает на несомненную генетическую связь образующихся кристаллов алюминия с частицами окиси γ-Al_2O_3.

Если пленка снимается при более высокой температуре, текстурован-

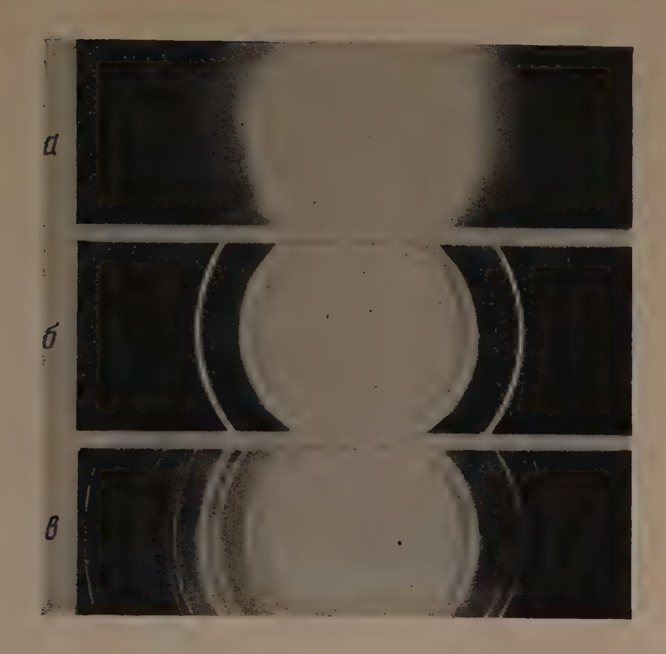


Рис. 1. Электронограмма окисной пленки, снятой с расплавленного алюминия высшей чистоты (99,99 % Al) при температурах: *а* — 670°, *б* — 700°, *в* — 760°

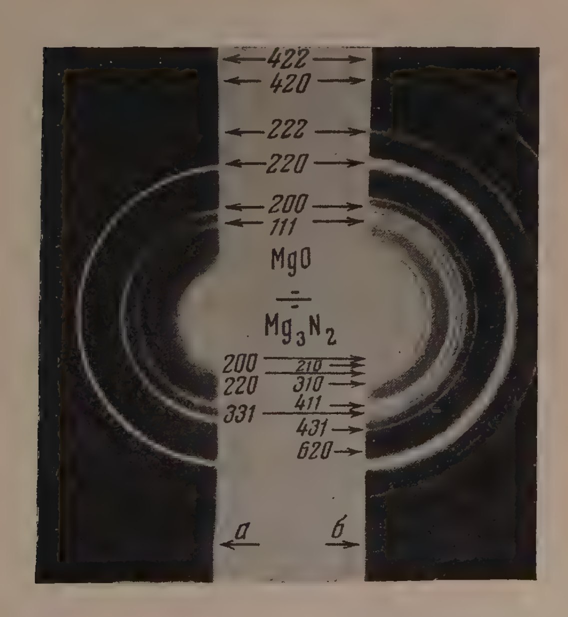


Рис. 4. Электронограммы окисной пленки сплава Д16: *а* — в начале плавки, *б* — после выстаивания

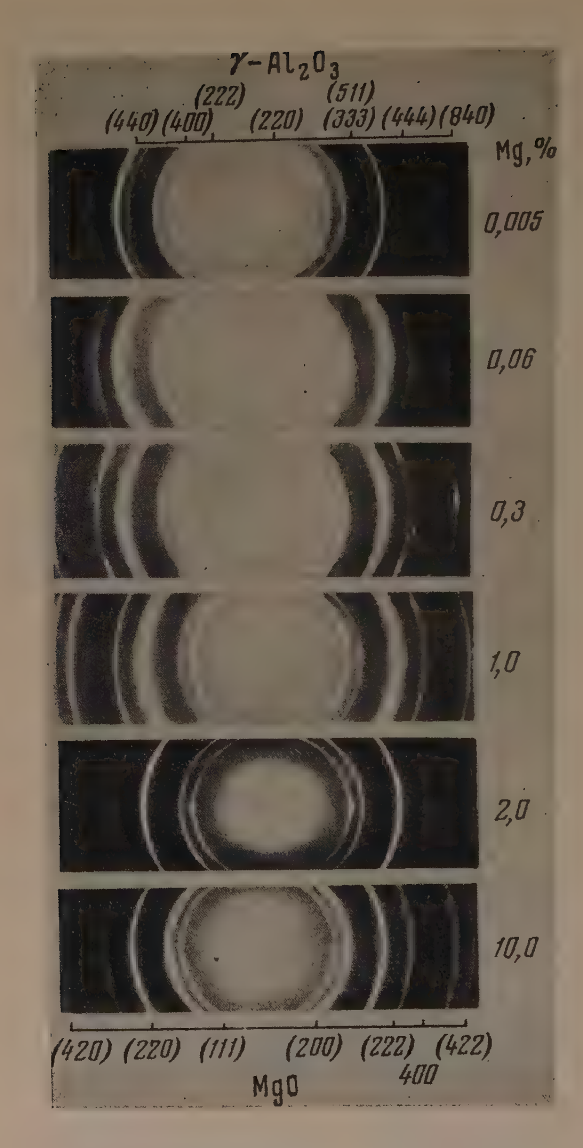


Рис. 3. Электронограмма окисной пленки алюминиево-магниевых сплавов (шпинель $3MgO.Al_2O_3$)

ные кольца алюминия пропадают и на электронограммах присутствуют только линии чистой окиси алюминия γ-Al_2O_3. При снятии пленки при температуре выше 1100° окись алюминия γ-Al_2O_3 с кубической решеткой (с периодом $a = 7{,}90$ Å) переходит в новую модификацию $\alpha = Al_2O_3$ (корунд) с ромбоэдрической решеткой с периодом $a = 5{,}12$ Å и $\alpha = 55°\,17'$.

У двойных сплавов алюминия с медью, цинком, кремнием, марганцем и железом, а также у промышленного сплава АМц (1,3% Mn, 0,3% Fe, 0,3% Si, остальное Al) на поверхности расплава образуется пленка окиси алюминия γ-Al_2O_3. У некоторых из этих сплавов (Al-Cu, Al-Mn, Al-Fe, Al-Zn) при повышенных содержаниях легирующего компонента на электронограммах отмечается смещение линий окиси γ-Al_2O_3, что указывает на изменение периода решетки.

Увеличение периода решетки связано с образованием твердых растворов между окисью алюминия и соответствующими окислами металлов типа шпинелей MeO. Al_2O_3, где Me — это Mn, Cu, Zn, Fe и др. Как и в случае электронограмм, полученных с окисной пленкой чистого алюминия, на электронограммах сплавов присутствуют линии металлического алюминия с четко выявленными текстурными максимумами.

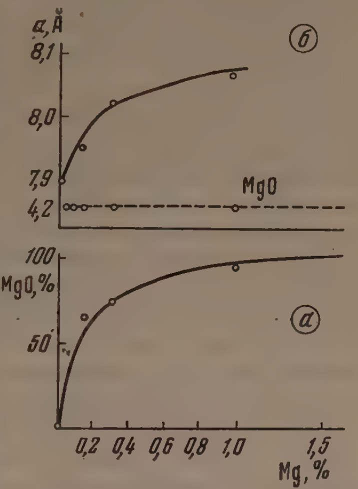


Рис. 2. Зависимость периода решетки твердого раствора MgO в γ-Al_2O_3 от концентрации магния в сплаве: *а* — содержание MgO в пленке, *б* — изменение периода решетки шпинели

Характерно, что в сплавах, в отличие от чистого алюминия, переход «аморфной» окиси в кристаллическую происходит при более низких температурах. Так, например, для сплавов алюминия с марганцем окисная пленка имеет кристаллическое строение уже при температуре 660°, тогда как у чистого алюминия при этой температуре не обнаруживается никаких признаков кристалличности окисла. Качественно иная картина наблюдается в сплавах алюминия с магнием: при содержании магния до 0,01—0,02% окисная пленка состоит из твердого раствора окиси магния в γ-Al_2O_3 со структурой типа шпинели, причем период решетки твердого раствора растет с увеличением количества магния от 7,90 Å (чистая окись γ-Al_2O_3) до 8,09 Å (шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$) (рис. 2).

При содержании магния $0{,}01 \div 1\%$ окисная пленка состоит из смеси шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ с окисью магния MgO.

Гетерогенность пленки хорошо видна на электронограммах, приведенных на рис. 3, причем с увеличением количества магния интенсивность линий шпинели уменьшается, а интенсивность линий окиси магния возрастает (рис. 3).

При концентрации магния выше 1% окисная пленка состоит из чистой окиси магния. Теоретический расчет интенсивности линий окиси магния показал, что интенсивность диффракционных линий на снимках не отвечает теоретически рассчитанным: теоретически самой интенсивной должна быть линия, соответствующая индексам (200), тогда как на электронограммах наиболее интенсивной является линия, отвечающая индексам (220). Такое несоответствие экспериментальных значений интенсивности диффракционных линий теоретическим значениям некоторые авторы [6] объясняют закономерной ориентацией кристалликов окиси в самой пленке.

Для выяснения этого факта была проведена специальная съемка, при которой окисная пленка помещалась под косым углом к электронному пучку. Расшифровка и расчет электронограмм показали, что кристаллики

окиси магния ориентированы плоскостью (111) параллельно плоскости пленки (следовательно, поверхности расплава) и образуют осевую текстуру, в результате чего и происходит изменение интенсивности в пользу линий, отвечающих индексам (220). После получения доказательств в пользу ориентированной кристаллизации зерен окиси магния в окисной пленке нами были поставлены специальные опыты, когда расплав перед съемкой пленки тщательно перемешивался, в результате чего пленка разрывалась, и нарушалась ориентация зерен в ее структуре.

На электронограммах, полученных с таких пленок, удалось получить картину, отвечающую нормальному распределению интенсивности линий.

В сложных по составу промышленных алюминиевых сплавах, содержащих магний при образовании окисной пленки, наблюдаются аналогичные закономерности. В сплавах, содержащих магний до 1% (АВ, Д1, АК5, Д3П, Д6), окисная пленка состоит из смеси шпинелей типа $MeO.Al_2O_3$ (где Me это Cu, Mn, Fe и др.) и окиси магния. В сплавах с содержанием магния выше 1% (Д16, АК8, АК6, В95, АЛ8 и др.) образующаяся на поверхности расплава пленка состоит из окиси магния.

На электронограммах, снятых после длительного выстаивания некоторых из этих сплавов (Д16 и др.), обнаруживаются дополнительные линии, не свойственные окиси магния (рис. 4).

Расчет показал, что эти линии ближе всего подходят к линиям нитрида магния (Mg_3N_3), однако для окончательного решения этого вопроса необходимы дополнительные исследования. Кроме того, эти линии могут быть отнесены и к более сложным структурным образованиям типа шпинелей и шпинелеподобных комплексов окиси алюминия, магния и различных окислов металлов, присутствующих в сплаве в виде компонентов или примесей.

Мы также исследовали влияние присутствия в расплаве ряда металлов на процесс образования окисной пленки на алюминии и его сплавах. Элементы, химически более активные, чем алюминий (литий, бериллий, магний, кальций и стронций), оказывают значительное влияние (даже в очень малых количествах) на процесс формирования окисной пленки. Например, бериллий, присутствующий в алюминиево-магниевом сплаве в количестве 0,005%, дает на электронограмме, снятой с окисной пленки этого сплава, четкие линии BeO. Однако при содержании магния в сплаве в количестве 5% основными линиями являются линии окиси магния. При повышении содержания бериллия в сплаве линии окиси магния полностью пропадают, и на электронограммах, полученных с окисной пленки, имеются только диффракционные кольца окиси бериллия. Аналогичная картина наблюдается и с другими металлами, однако Li_2O, CaO, SrO дают более сложные комплексы с окислами металлов (основных компонентов), и расшифровка электронограмм представляет значительные трудности.

Кроме того, мы установили, что окисная пленка при определенных концентрациях более активного металла имеет двухфазное строение, и в зависимости от природы окислов пленка основного сплава либо упрочняется, либо, наоборот, разупрочняется, ухудшая антикоррозионные качества сплава.

Кафедра металловедения
Московского института цветных металлов и золота
им. М. И. Калинина

Цитированная литература

1. Архаров В. И., ЖТФ, 7, 1584 (1937).
2. Данков П. Д., Игнатов Д. В., Шишаков Н. А., Электронографическое исследование окисных и гидроокисных пленок на металлах.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1953.
3. Preston G., Bircumshau L., Phil. Mag., 22, 706 (1935).
4. Preston G., Bircumshau L., Phil. Mag., 22, 54 (1936).
5. Buching R., Phil. Mag., 22, 938 (1936).
6. Darbyshire G., Cooper E., Trans. Farad. Soc., 30, 1038 (1934).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

М. А. РУМШ и Т. М. ЗИМКИНА

О МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТЕКСТУР В СЛОЯХ, КОНДЕНСИРОВАННЫХ НА НЕЙТРАЛЬНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Электронографическое исследование слоев, наносимых молекулярным пучком на нейтральную подложку, обнаруживает наличие преимущественной ориентировки микрокристалликов слоя. Чаще всего наблюдается одностепенная ориентировка, или так называемая осевая текстура. Она характеризуется тем, что кристаллики слоя каким-либо, обычно рациональным, кристаллографическим направлением ориентируются параллельно единому направлению; это направление и называется осью текстуры. Принято [1, 2] различать текстурованные слои с осью, направленной по нормали к средней поверхности слоя, и с осью, наклонной к подложке. Текстуры первого типа возникают в слоях тех веществ, атомы которых обладают высокой подвижностью и проявляют большую склонность к кристаллизации. Уже в период зарождения слоя, когда на подложке образуется лишь мономолекулярный слой, эти вещества способны давать двухмерные атомные сетки типа двухмерных кристаллических зародышей, располагающихся, естественно, вдоль поверхности подложки. Дальнейшее разрастание слоя идет за счет роста уже ориентированных зародышей, в результате чего у всех кристалликов слоя обратный вектор $\mathbf{r}^*_{hkl}$ оказывается направленным по нормали к подложке. Этот тип текстур можно назвать текстурами зарождения.

Совсем иначе ведут себя вещества с малой атомной подвижностью и низкой тенденцией к кристаллизации. Неспособные к двухмерной кристаллизации вещества кристаллизуются в трехмерном слое, поэтому ориентировка вырастающих кристалликов не связана с геометрией подложки, и, следовательно, поликристаллический слой в период зарождения лишен какой-либо преимущественной ориентировки. Преимущественная ориентировка возникает иногда в процессе роста толщины слоя, причем ось текстуры оказывается связанной с направлением молекулярного потока, питающего слой.

По поводу механизма возникновения текстуры этого типа, которую уместно называть текстурой роста, существует определенная точка зрения. Бургерс и Диппель [1], а также Томсон [3] связывают причины возникновения подобных текстур со способностью вещества мигрировать по поверхности кристалла в направлении вершин и ребер, с тенденцией вещества, осевшего на кристалл, закрепляться у вершин и ребер. По мнению этих авторов, вновь поступающие на кристалл порции вещества не усваиваются естественными гранями, а мигрируют к вершинам и ребрам, где и закрепляются. В результате такого питания растущих кристаллов последние разрастаются вдоль плоских граней и тем в большей степени, чем больше паров падает на грань. Так как естественные грани кристаллов, случайно оказавшиеся ориентированными нормально к направлению питающего молекулярного потока, получают бóльшую долю вещества по сравнению с наклонными гранями, то кристаллы, грани которых нормальны к потоку, получают преимущественное развитие. Разрастаясь вдоль плоских граней, кристаллы с гранями, нормальными к молекулярному потоку, экранируют кристаллики других ориентировок и создают для себя условия преимущественного развития. В разросшемся слое,

следовательно, получает преобладание определенная ориентировка и именно та ориентировка, естественная грань которой (hkl) оказалась расположенной нормально к молекулярному потоку, а обратный вектор $\mathbf{r}^*_{hkl}$ совпал с потоком. Профиль слоя, выросшего по описанному механизму, должен иметь вид, изображенный на рис. 1.

Несмотря на простоту и наглядность предложенного механизма возникновения текстуры роста, мы не можем принять его по целому ряду соображений.

1. Если бы был справедлив описанный выше механизм возникновения текстур, то при нанесении слоя молекулярным потоком, перпендикулярным к подложке, одновременно с развитием текстуры происходила бы нивелировка поверхности. В результате нивелировки число субмикроскопических выступов поверхности сокращалось бы и электронографическое исследование в скользящем пучке делалось бы все более и более затруднительным. Напротив, хорошо известно, и мы это неоднократно наблюдали на примере PbS, что с ростом толщины слоя электронограммы, полученные в скользящем пучке, становятся все более и более четкими. Рост интенсивности когерентного рассеяния и убыль некогерентного рассеяния свидетельствуют о том, что в процессе разрастания слоя поверхность обогащается тонкими субмикроскопическими выступами.

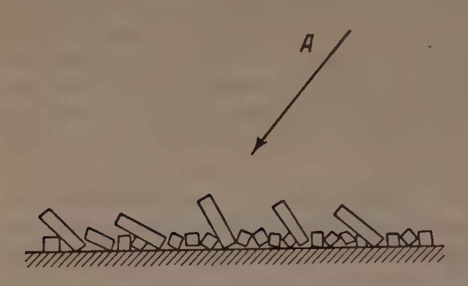


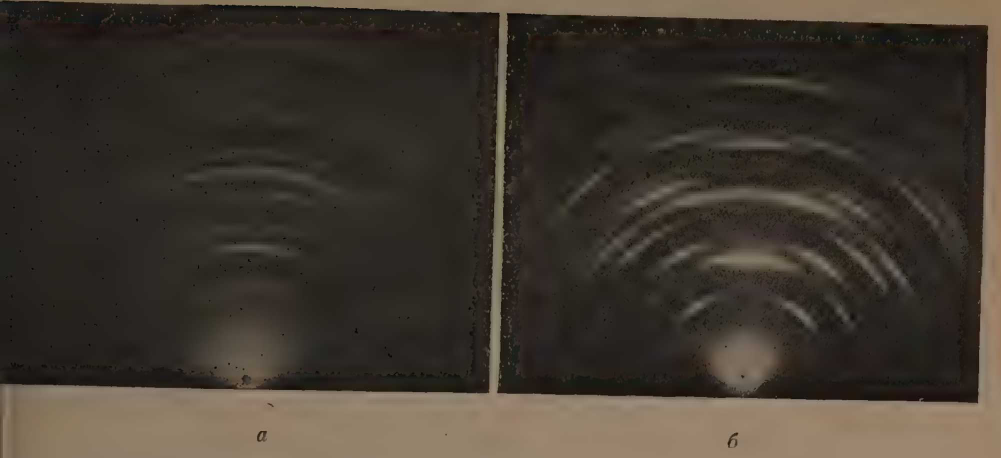
Рис. 1 Схема профиля слоя, выросшего в соответствии с механизмом, предложенным Бургерсом. Молекулярный пучок направлен по стрелке *A*

На рис. 2 приведены две электронограммы с одного и того же образца PbS, снятые в начале и в конце напыления.

2. Электронографические данные свидетельствуют о том, что в текстурах роста имеется значительное рассеяние. В соответствии с этим фактом следует представлять себе пластины, в которые разрастаются некоторые кристаллики (рис. 1), несколько различно наклоненными к нормали к поверхности. Так как когерентное проникновение электронов весьма мало, диффракционная картина в электронографии создается за счет наиболее выступающей части поверхности, а в случае профиля, изображенного на рис. 1,— за счет наиболее приподнятых пластинок, обратный вектор которых $\mathbf{r}^*_{hkl}$ приближен к средней поверхности слоя. Именно поэтому в электронографии осуществляется неполная статистика направлений преимущественной ориентировки. Анализ электронограмм должен приводить к выводу, что ось текстуры расположена ближе к поверхности слоя, чем молекулярный поток, ближе, чем она получалась бы, если бы статистика направлений была полной. Однако все электронографические данные [1—3] свидетельствуют об обратном. Ось текстуры, определенная по электронограммам, лежит в угле между молекулярным пучком и нормалью к слою; больше того, ось текстуры, как оказывается, тем в большей степени приближена к нормали, чем больше угол наклона молекулярного пучка к нормали слоя.

На рис. 3 приведена электронограмма слоя PbS, который нанесен молекулярным пучком под углом 45° к подложке. Угол между осью текстуры на электронограмме и нормалью равен 15° [4].

3. Предположение о разрастании кристалликов вдоль плоских граней основано на миграции новых порций вещества к вершинам и ребрам и закреплении его там. Однако такая миграция и такое закрепление действительно будут иметь место только до тех пор, пока вершины и ребра не сформировались, пока на их месте имеются быстрорастущие грани. Если же быстро растущие грани отсутствуют, то закрепление новых порций



а б

Рис. 2. Электронограммы слоя PbS, снятые в начале (*а*) и в конце (*б*) напыления



Рис. 3. Электронограмма слоя PbS, напыленного косым молекулярным пучком

вещества у вершин и ребер энергетически невыгодно и никакой миграции к ним не может происходить.

В связи с этим предложенный механизм нам кажется недостаточно обоснованным. Мы предлагаем иной механизм возникновения текстуры роста, основываясь на хорошо известном факте, что не все вещество, приносимое молекулярным пучком, усваивается поверхностью. Известно, что некоторый процент молекулярного пучка, характеризуемый коэффициентом аккомодации, отражается поверхностью. Коэффициент аккомодации зависит от свойств и температуры поверхности. Естественно поэтому ожидать, что коэффициент аккомодации на различных гранях кристаллов различен и что на гранях с относительно большей скоростью роста, расположенных перпендикулярно к пучку паров, он больше, чем на гранях с относительно меньшей скоростью роста или наклонных к молекулярному пучку. Именно это предположение мы и делаем, считая, что преимущественная ориентировка микрокристалликов слоя создается за счет преимущественного развития тех кристалликов, быстро растущие грани которых оказались перпендикулярными или почти перпендикулярными к молекулярному потоку. Вопрос о том, почему быстрорастущие грани не исчезают, не превращаются в ребро или вершину, не существенен.

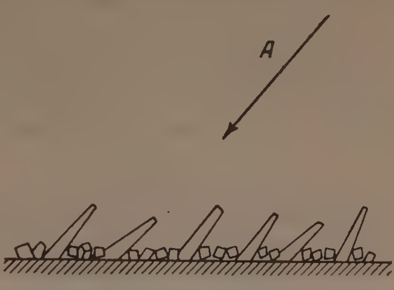


Рис. 4. Схема профиля слоя, выросшего в соответствии с дендритным механизмом образования текстуры. Направление молекулярного потока обозначено стрелкой *A*

Мы считаем, таким образом, что текстура роста возникает благодаря дендритному разрастанию избранных ориентировок и приводит к поверхности, профиль которой изображен на рис. 4.

В случае предположения о таком строении поверхности становятся понятными отмеченные в пунктах 1 и 2 экспериментальные факты. Разрастание слоя обогащает поверхность субмикроскопическими выступами, в результате чего когерентное рассеяние при исследовании в скользящем электронном пучке возрастает относительно некогерентного рассеяния. Тот факт, что габитус кристалликов оказывается вытянутым по направлению оси текстуры, поясняет, почему при наличии разброса специфика электронографии ведет к систематической ошибке, приводящей к кажущемуся отклонению оси текстуры от направления молекулярного пучка в сторону нормали.

Ось текстуры в слоях PbS, по данным рентгеновских методов, совпадает с направлением молекулярного пучка, тогда как, по электронографическим данным, ось текстуры всегда оказывается отклоненной от направления молекулярного пучка в сторону нормали. Предложенный нами механизм возникновения текстуры подтверждается полученными нами экспериментальными фактами и результатами работы [5].

В заключение мы выражаем свою глубокую благодарность А. А. Лебедеву за постоянное внимание к работе и обсуждение результатов.

Ленинградский гос. университет
им. А. А. Жданова

Цитированная литература

1. Burgers W. G., Dippel G., Physica, 1, 549 (1934).
2. Wilman H. E., Acta crystallogr, 5, 782 (1952).
3. Thomson G. P., Cochrane W., Theory and Practice of Electron Diffraction, p. 162.— London, 1939.
4. Румш М. А., Зимкина Т. М., Вестник ЛГУ, *4*, 33 (1956).
5. Берлага Р. Я. и др., ЖТФ, 25, 785 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

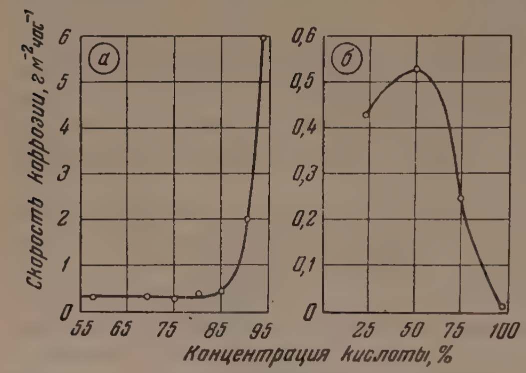
Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. П. БАТРАКОВ и И. А. ПОНИЗОВСКАЯ

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПАССИВНЫХ ПЛЕНОК

Несмотря на большое практическое и теоретическое значение, вопрос о природе пассивности металлов и сплавов, т. е. о переходе их в окислительных условиях из состояния низкой химической стойкости в состояние весьма высокой химической стойкости, до настоящего времени не получил полного разрешения и не существует единой теории механизма этого явления. Поэтому представляло интерес электронографическое исследование структуры пассивных пленок, образующихся на ряде важных для промышленности металлов и сплавов в растворах окислителей.

В настоящей работе исследовались классические случаи пассивности углеродистых сталей марок Ст. 10, Ст. 45 и У8, низколегированной стали 30ХГСА, стали с 5 % Cr, нержавеющих сталей ЭИ457, ЭИ268, ЭИ401 и 1Х18Н9Т, а также технического алюминия в растворах HNO_3, $Na_2Cr_2O_7$ и $K_2Cr_2O_7$. Последними исследованиями процессов коррозии углеродистых, низколегированных и нержавеющих сталей в HNO_3 [1—3] установлено, что в определенной области средних концентраций кислоты (45÷60 %) наступает пассивное состояние; дальнейшее повышение концентрации HNO_3 приводит к увеличению скорости коррозии, которая наиболее резко возрастает в области высоких концентраций (75 % и выше) вследствие перепассивации. Характерная кривая зависимости скорости коррозии от концентрации HNO_3 для стали при комнатной температуре приведена на рисунке [2].



Зависимость скорости коррозии от концентрации HNO_3 для: *а*—стали 30ХГСА, *б*—алюминия

На этом же рисунке показана скорость коррозии алюминия, изученная нами в настоящем исследовании. В противоположность сталям, алюминий пассивируется в растворах HNO_3 высоких концентраций и интенсивно корродирует в растворах средних концентраций. Основываясь на этих данных, мы изучали в настоящем исследовании действие HNO_3 средней и высокой концентрации.

Исследования проводились на образцах размером 20×6 мм, вырезанных из листового материала различной толщины с различной поверхностной обработкой. Образцы выдерживались различное время в пассивирующих растворах при комнатной температуре или при 60° с целью более интенсивного окисления. Удаление с поверхности образцов раствора и предотвращение окисления их при переносе в электронограф достигалось тщательно отработанной и проверенной электронографически методикой обработки после пассивации, заключающейся в промывке в дистиллированной воде, трехкратной промывке в спирте и сушке беззоль-

ными фильтрами. Время пребывания образцов на воздухе перед съемкой не превышало 2 мин.

Электронограммы снимались методом отражения в электронографе ЭМ-4, за исключением нержавеющих сталей, съемка которых производилась в Институте кристаллографии АН СССР на горизонтальном электронографе.

Результаты исследований

1. В табл. 1 приведены структуры поверхностных слоев углеродистых и легированных сталей в исходном опескоструенном состоянии и после 10 суток выдерживания при комнатной температуре в растворах HNO_3 средней и высокой концентрации. На опескоструенной поверхности всех сталей наблюдается феррит, который в случае хромистых сталей

Таблица 1

Структура поверхностных слоев сталей в исходном состоянии и после 10 суток выдерживания в растворах HNO_3 различной концентрации при комнатной температуре

Марка стали	Состояние поверхности		
	в исходном состоянии (опескоструенная)	после выдерживания в течение 10 суток в HNO_3	
		средней концентрации	высокой концентрации
Ст. 10	α-Fe и следы γ-Fe_2O_3	α-Fe и следы γ-Fe_2O_3	Аморфная структура
Ст. 45	То же	То же	γ-Fe_2O_3 и γ-$Fe_2O_3.H_2O$ завуалированно
У8	»	»	То же
30ХГСА	»	α-Fe, небольшое количество γ-Fe_2O_3 и γ-$Fe_2O_3.H_2O$	Аморфная структура
12Х5МА	»	Окисная и гидроокисная фазы	Гидроокисная и окисная фазы завуалированно
1Х18Н9Т	α-Fe	То же	Окисная и гидроокисная фазы

электронографически не обнаруживается в силу близости атомных радиусов Fe и Cr. Наличие феррита на опескоструенной поверхности аустенитной стали 1Х18Н9Т, так же как и на шлифованных поверхностях сталей 1Х18Н9Т и ЭИ401 (табл. 2), объясняется фазовым превращением, протекающим в поверхностном слое под действием механической обработки. Для углеродистых сталей после пассивации в растворах HNO_3 средней концентрации не наблюдается увеличения количества окисной фазы на поверхности по сравнению с исходным состоянием, что свидетельствует об адсорбционном механизме пассивности. При высоких концентрациях кислоты в растворе полное отсутствие диффракционных отражений или сильная завуалированность линий γ-Fe_2O_3 и γ-$Fe_2O_3.H_2O$ свидетельствуют об образовании на поверхности аморфного слоя, не являющегося защитным. Для стали 30ХГСА отмечается лишь небольшое количество окисной фазы в растворе со средней концентрацией кислоты, что также свидетельствует об адсорбционном характере пассивности, как и для углеродистых сталей. В растворе с высокой концентрацией кислоты на поверхности этой стали образуется толстый, видимый слой аморфного продукта коррозии, значительно больший по сравнению с обычными углеродистыми сталями.

На поверхности легированных сталей при всех концентрациях HNO_3 в растворе наблюдаются окисная фаза типа шпинели и гидроокисная фаза

с ромбической решеткой, в образовании которых, очевидно, участвуют также легирующие элементы.

Наличие ярко выраженной фазовой пленки при пассивировании в растворе со средней концентрацией кислоты связано с интенсивным окислением поверхности вследствие содержания в сталях большого количества хрома и воздействия концентрированной HNO_3. Однако это не противоречит высказанной Г. В. Акимовым и В. П. Батраковым [4] гипотезе о наличии фазово-адсорбционной пленки на нержавеющей стали, поскольку обнаружить в этих условиях адсорбционный эффект электронографическим методом не представляется возможным.

Таблица 2

Структура поверхностных слоев нержавеющих сталей после шлифовки и пассивации в течение 2 час в $K_2Cr_2O_7$ при 60°

Марки стали	Термообработка	Микроструктура	Структура поверхностного слоя после шлифовки	Структура поверхностного слоя после пассивации в 3 %-ном растворе $K_2Cr_2O_7$ в течение 2 час при 60°
ЭИ457 (25 % Cr)	Нормализация	Феррит	α-Fe и следы окисной фазы со структурой типа шпинели	α-Fe и следы окисной фазы со структурой типа шпинели
ЭИ268 (17 % Cr, 2 % Ni)	Закалка с 1050° в масло	Мартенситоферрит	То же	То же
ЭИ401 (18 % Cr, 9 % Ni, 2 % Mo)	Закалка с 1100° в воду	Аустенит	α-Fe и заметное количество окисной фазы со структурой типа шпинели	»
1Х18Н9Т	То же	То же	α-Fe »	»

На стали с 5 % Cr при пассивировании в концентрированном растворе кислоты еще обнаруживается аморфная пленка, не наблюдающаяся совсем на стали с 18 % Cr для данного времени выдерживания в пассивирующем растворе. Результаты исследования Al приведены в табл. 3. В противоположность сталям пассивация Al в растворах HNO_3 высоких концентраций наступает за счет образования защитной аморфной пленки и труднорастворимого $Al(NO_3)_3$, удаляемого при промывке. С понижением концентрации кислоты в растворе до 50 % увеличивается растворение аморфной пленки и $Al(NO_3)_3$, коррозия возрастает и протекает при наличии пленки. В 23%-ном растворе HNO_3 пленки не обнаруживается.

2. Для проверки влияния предварительной обработки поверхности на структуру пассивных пленок представляло интерес исследование процесса образования пассивного слоя на травленой поверхности, как более активной. Исследовались углеродистые стали после пассивации в течение 10 мин в 60%-ной HNO_3 и 10 мин и 24 час в 0,1%-, 10%- и 60%-ных водных растворах $Na_2Cr_2O_7$. Результаты исследований приведены в табл. 4. После травления в 10%-ной HCl основная структура поверхности всех сталей — α-Fe с небольшим количеством γ-Fe_2O_3, возрастающим с увеличением содержания углерода в стали. Пассивация в 60%-ной HNO_3, в противоположность данным, полученным для опескоструенных поверхностей, происходит за счет образования на всех сталях фазовой пленки из γ-Fe_2O_3 и γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$, что объясняется более интенсивным взаимодействием поверхности стали с окислителем. После пассивации в $Na_2Cr_2O_7$ основной структурой поверхностного слоя, как и в случае опескоструенной поверхности, является α-Fe. Травление в данном случае не оказывает

активизирующего действия, и пассивация определяется адсорбционным процессом. Увеличение времени пассивации при всех концентрациях бихромата приводит к образованию тонких аморфных пленок, являющихся защитными. Толщина их возрастает с увеличением содержания углерода в стали.

Таблица 3

Структура поверхностных слоев алюминия

В исходном состоянии (состояние поставки)	После выдерживания в течение 10 суток в HNO_3 разной концентрации		
	23 %	50 %	75 % и выше
Al	Al	Аморфная структура	Две слабые, сильно завуалированные линии Al (аморфная структура)

3. Результаты исследования нержавеющих сталей ЭИ457, ЭИ268, ЭИ401 и 1Х18Н9Т, пассивировавшихся (после предварительной шлифовки тонкой наждачной бумагой) в 3%-ном водном растворе $K_2Cr_2O_7$

Таблица 4

Структура поверхностных слоев сталей марок Ст. 10, Ст. 45 и У8 после травления в растворе HCl и пассивации в растворах HNO_3 и $Na_2Cr_2O_7$ различной концентрации при комнатной температуре

Марка стали	Травление в 10%-ной HCl 1 час	Пассивация в 60%-ной HNO_3 10 мин	Пассивация в растворе $Na_2Cr_2O_7$					
			0,1 %-ном		10 %-ном		60 %-ном	
			10 мин.	24 час.	10 мин.	24 час.	10 мин.	24 час.
Ст.10	α-Fe	γ-Fe_2O_3 и γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	α-Fe и две линии γ-Fe_2O_3	α-Fe завуалированно	α-Fe и γ-Fe_2O_3	α-Fe завуалированно	α-Fe и две линии γ-Fe_2O_3	α-Fe завуалированно
Ст.45	α-Fe и следы γ-Fe_2O_3	γ-Fe_2O_3 и γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	α-Fe и следы γ-Fe_2O_3 слегка завуалированно	α-Fe и γ-Fe_2O_3 завуалированно	α-Fe слегка завуалированно	α-Fe, немного γ-Fe_2O_3 и γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	α-Fe, немного γ-Fe_2O_3 и γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	α-Fe завуалированно
У8	α-Fe и γ-Fe_2O_3	γ-Fe_2O_3 и γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ завуалированно	α-Fe и следы γ-Fe_2O_3 слегка завуалированно	Две линии α-Fe			α-Fe и немного γ-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	Две линии α-Fe
				Сильно завуалированно				

в течение 2 час. при 60°, представлены в табл. 2. На стали 1Х18Н9Т, имеющей в шлифованном состоянии структуру феррита, после пассивации появляется окисная фаза типа шпинели, что свидетельствует о фазово-адсорбционном механизме пассивации. На остальных трех сталях такая же окисная фаза наблюдается, наряду с ферритом, как после пассивации, так и сразу после шлифовки, что указывает на преимущественно адсорбционный механизм пассивности в данных условиях.

Цитированная литература

1. Батраков В. П., Коррозия конструкционных материалов в агрессивных средах, стр. 112.— Металлургиздат, М., 1952.
2. Батраков В. П., Акимов Г. В., ДАН СССР, 89, 321 (1953).
3. Батраков В. П., ДАН СССР, 99, 97 (1954).
4. Акимов Г. В. и Батраков В. П., ДАН СССР, 45, 129 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. Н. ВЕРЦНЕР

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ПОМОЩИ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА ЭМ-3

Электронографические исследования дают важные дополнительные сведения о структуре многих электрономикроскопических объектов. В ряде случаев такие исследования позволяют дополнить данные о внешней форме кристалликов, их размерах и ориентировке сведениями о кристаллографической структуре. Электронографический метод применим при изучении прозрачных для электронов объектов и металлографических шлифов и ряда других массивных объектов, изучаемых электрономикроскопически при помощи слепков.

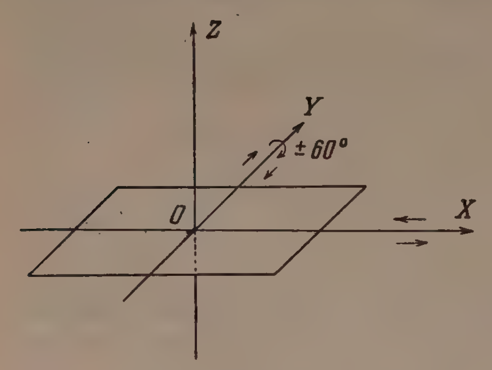


Рис. 1. Схема перемещения образцов при исследовании на прохождение

Для электронографических исследований может быть использован любой электронный микроскоп. Однако при отсутствии специальных насадок такой прибор допускает электронографирование лишь в проходящих электронных лучах. Получаются электронограммы лишь невысокого качества, с ограниченным числом наблюдаемых рефлексов, недостаточным в большинстве случаев для проведения расчетов. Вместе с тем электронный микроскоп с его совершенной оптикой и высокостабилизованным электрическим питанием может быть использован в качестве полноценного электронографа; для этой цели необходимы специальные электронографические насадки.

Учитывая ограниченные габариты, которые мы могли использовать для размещения насадки в электронном микроскопе ЭМ-3 [1—3], невозможно было сделать одну универсальную насадку для исследований на прохождение и отражение, обеспечивающую проведение полноценных исследований. Были разработаны две насадки: одна для проходящих [4] и вторая для отраженных лучей [5, 6].

На рис. 1 показана схема возможных перемещений образцов, которые осуществляются при исследовании в проходящих лучах. Направление пучка электронов параллельно оси OZ. При исследовании образец располагается в плоскости XOY. Для вывода любой точки препарата под пучок электронов предусмотрены движения вдоль осей OX и OY, а для исследования текстурованных образцов — вращение вокруг оси OY на углы вплоть до $\pm 60°$.

На рис. 2 приведена фотография такой насадки. Образцы того же типа, что и для электрономикроскопических исследований, приготовленные на сетках ф 2 мм (100 отверстий на 1 мм²), укладываются в шесть гнезд столика насадки *1* и прижимаются накладкой *2*, имеющей отверстия против каждого гнезда. Ручки *3*, *4* и *5* позволяют перемещать и наклонять образ-

цы и производить смену исследуемых препаратов. Ручки снабжены указателями для отсчитывания углов наклона и контроля смены образцов.

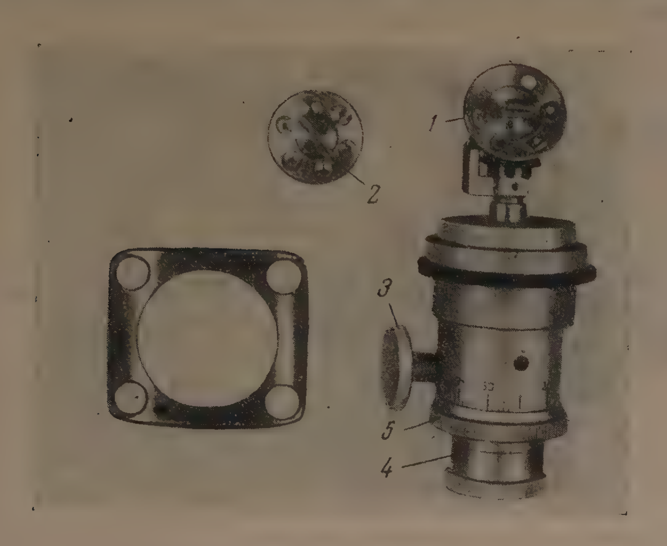


Рис. 2. Насадка для исследования на прохождение: *1* — столик насадки, *2* — накладка с отверстиями, *3*, *4*, *5* — ручки, осуществляющие перемещение, наклон и смену образцов

Схема перемещений при исследовании на отражение показана на рис. 3. Направление пучка электронов параллельно оси OZ. Пусть вначале образец лежит в плоскости ZOY. Для введения и удаления образца из пучка он перемещается вдоль оси OX, перпендикулярной к плоскости образца. Нужный угол встречи пучка с поверхностью образца $\Delta\varphi$ задается поворотом последнего вокруг оси OY (обычно $\Delta\varphi$ составляет несколько градусов). Образец, установленный под углом $\Delta\varphi$, может вращаться (на угол до 360°) вокруг оси OX и OX', чем можно осуществить необходимое расположение элементов структуры относительно электронного пучка. Этим же движением, вместе с перемещением образца вдоль оси OY, можно поставит любую его точку под пучок. При этом при вращении образца вокруг оси OX и смещении его вдоль оси OY угол встречи пучка электронов с образцом не меняется.

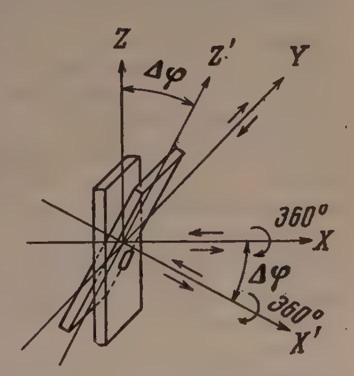


Рис. 3. Схема перемещений образца при исследовании на отражение; $\Delta\varphi$ — угол встречи пучка с поверхностью образца

На рис. 4 показан внешний вид насадки. Исследуемые образцы размером 10×15 мм при толщине от 0,5 мм до нескольких миллиметров укрепляются на столике *1* при помощи двух клиновидных прижимов *2*. На четырех рукоятках насадки имеются шкала поворота (в градусах) и указатель смещения от центра (в миллиметрах). Вакуумное уплотнение стержней, передающих движение столику, достигается при помощи двойных резиновых сальников, смазанных маслом Д-1 с добавкой 20 % графита.

При проведении электронографических исследований диффракционные насадки устанавливаются перед проекционной линзой микроскопа на

месте зеркала, предназначенного для наблюдения промежуточного изображения. Патрон с объектом и полюсные наконечники проекционной линзы удаляются. Оптика микроскопа ЭМ-3 включается при этом согласно схемам, указанным на рис. 5. По схеме *а* объективной линзой отображают на конечном экране шейку пучка (его минимальное сечение); конденсорная и проекционная линзы выключаются. При работе по схеме *б* при помощи конденсорной линзы получают уменьшенное изображение источника электронов, которое, в свою очередь, отображается объективной линзой на экране для конечного изображения. Одновременно изменяется режим работы линз микроскопа: объективная линза работает при пониженном токе (7÷21 mA), что достигается переключением обмотки линзы по схеме для диффракции, предусмотренной в приборе. По схеме дополнительно включается конденсорная линза, работающая при максимальном токе в ее обмотке.

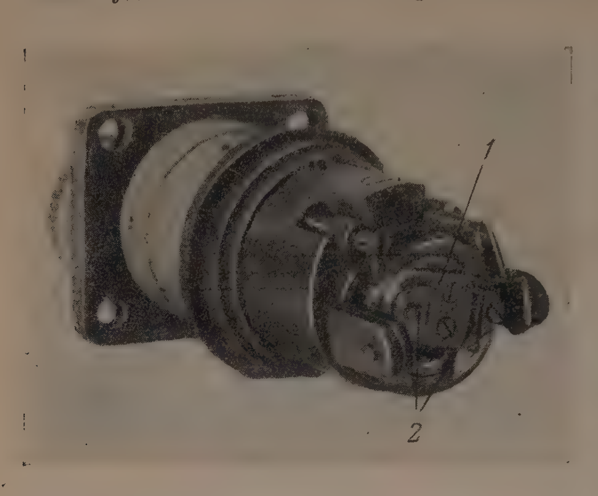


Рис. 4. Столик насадки на отражение: *1* — столик для крепления образцов, *2* — клиновидные прижимы

По разрешающей силе ($\Delta d/d$) электронный микроскоп ЭМ-3, работающий как электронограф, почти не уступает специальным электронографам, в частности нашему электронографу ЭМ-4 (по расчету $\Delta d/d$ для $d = 1$ Å, при 50 kV ускоряющего напряжения, оказывается порядка $1{,}5 \cdot 10^{-3}$; практически достигаемое разрешение — в несколько раз ниже). К недостаткам электронографических исследований на электронных микроскопах ЭМ-3 следует отнести несколько пониженную линейную дисперсию ($\Delta R/\Delta d \approx 21{,}6$ мм Å^{-1}), обусловленную малым расстоянием объект—фотопластинка (350 мм), и небольшой размер получаемых электронограмм — $4{,}5 \times 4{,}5$ см. Такая дисперсия, хотя и затрудняет несколько промер электронограмм, но из-за высокой разрешающей способности при электронографировании на ЭМ-3 существенно не ограничивает возможности исследования.

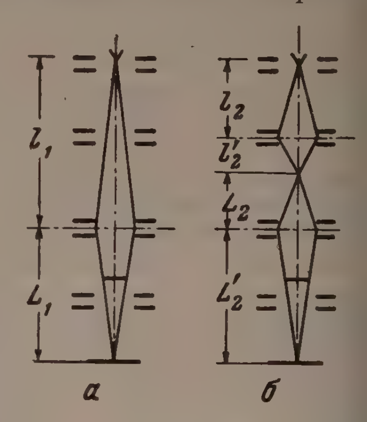


Рис. 5. Схемы включения оптики для проведения электронографических исследований

При электронографических исследованиях на разных электронных микроскопах объекты помещаются либо перед объективной, либо перед про екционной линзами. В обоих случаях удаляют полюсные наконечники проекционной линзы, а в отдельных случаях и наконечники объектива. В отличие от обычных электронографов в электронных микроскопах диф фрагированные электроны попадают в слабые магнитные поля, обуслов ленные остаточным намагничиванием магнитопроводов объективной и проекционной линз. Прохождение электронами таких полей вызывает изменение их траекторий, а тем самым смещение рефлексов на электро

нограммах. Хотя эти нарушения невелики, но все же они не позволяют проводить точный расчет структур.

Дисторсия диффракционной картины оказывается неравномерной по полю и изменяется в зависимости от величины остаточного поля и расстояния диффрагированных лучей от оптической оси слабой магнитной линзы, образуемой этим полем. Это проявляется даже при точной центрировке электронного пучка относительно такой линзы. При нарушении центрировки круговые рефлексы искажаются, появляется овальность.

Для устранения слабых остаточных магнитных полей в электронном микроскопе ЭМ-3 был использован магнитный экран из армко-железа (для этой же цели можно пользоваться также экранами из пермаллоя). Экран был выполнен в виде полого цилиндра со стенками толщиной примерно 4 мм. Длина и внешний диаметр цилиндра были подобраны соответственно размерам полюсных наконечников проекционной линзы. В верхней части магнитного экрана укреплялась латунная диафрагма с отверстием ⌀5 мм.

Применение магнитной защиты позволило получать неискаженные электронограммы. Например, для сернистого свинца погрешность в определении межплоскостных расстояний были в отсутствие экрана порядка 2—3%, тогда как с применением магнитной защиты отклонения составляла ≥ 0,5 %.

Таким образом, при проведении электронографических исследований в электронных микроскопах всегда необходимо устанавливать магнитную защиту в местах разрывов магнитопроводов электронных линз на пути следования диффрагированных лучей. Без такой защиты можно проводить лишь качественное исследование, без индексации электронограмм.

Кроме того, затруднения возникают обычно при расчетах электронограмм на отражение, где дополнительно накладывается неточность в определении центра первичного пучка. При работе на электронном микроскопе ЭМ-3 последнее обстоятельство существенно не сказывается, если оптика микроскопа сфокусирована таким образом, что сечение первичного пучка на конечном экране имеет минимальный размер. В этом случае нагрузка эмульсионного слоя фотопластинок оказывается столь высокой, что слой в месте попадания первичного пучка повреждается. Хорошо различимый центр повреждения является центром диффракционных колец.

Цитированная литература

1. «Электронная микроскопия», под ред. А. А. Лебедева.— ГТТИ, М.— Л., 1954.
2. Верцнер В. Н., Завод. лабор., **13**, 1364 (1947).
3. Верцнер В. Н., в сб. «Современные методы и техника морфологических исследований», стр. 117—136.— Медгиз, Л., 1955.
4. Верцнер В. Н., Завод. лабор., **18**, 1481 (1952).
5. Верцнер В. Н., Зандин Н. Г., Завод. лабор., **20**, 741 (1954).
6. Верцнер В. Н., в сб. «Вопросы микроскопии», стр. 117.—Машгиз, М.—Л., 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

Г. О. БАГДЫКЬЯНЦ

СЕКТОРНЫЙ МЕТОД В ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

Распределение интенсивности быстрых электронов, рассеянных по разными углами к первичному пучку скоплением атомов, характеризуется наложением фона, монотонно спадающего с увеличением угла рассеяни и возникающего вследствие независимого рассеяния от отдельных атомо (когерентного и некогерентного), а также молекулярным рассеянием Последнее состоит из ряда получающихся от сложения функций вид $(\sin x)/x$ интерференционных максимумов и минимумов, обусловленны интерференцией электронных волн, рассеянных атомами, находящимис на одинаковом взаимном расстоянии.

Для определения молекулярного строения существенную роль играе только последний вид рассеяния.

Однако, как показывает микрофотометрирование электронограмм не кристаллических веществ, молекулярное рассеяние сильно маскируетс атомным рассеянием и образует лишь едва заметные площадки вмест четких максимумов.

Для устранения фона от атомного рассеяния при исследовании глав ным образом стеклообразных веществ нами был применен метод вырав нивания фона при помощи сектора сложного профиля, быстро вращаю щегося на пути электронов перед фотопластинкой. Подобный метод (та называемый «секторный метод») применялся до настоящего времени лиш при исследовании газообразных веществ [1, 2].

Профиль сектора должен быть рассчитан так, чтобы угол его открыти φ_r для каждой кольцевой зоны с радиусом r имел такое значение, при ко тором интенсивность атомного рассеяния после прохождения через разны зоны сектора была одинаковой. Для последовательного расчета профил сектора необходимо знать распределение интенсивности атомного рассея ния для данного вещества.

Для интенсивности некогерентного рассеяния в случае, когда кажды электрон испытывает на своем пути в веществе не более одного акта не упругого столкновения, справедлива зависимость

$$I \approx \frac{1}{\mu^4} \; (\mu = 4\pi \sin \vartheta / \lambda).$$

При наличии этой зависимости угол выреза сектора должен быть про порциональным μ^4. Однако такая зависимость справедлива только пр прохождении электронов через струю газа при давлении не более несколь ких миллиметров ртутного столба.

Обычно при исследовании рассеяния газами угол открытия сектор берется пропорциональным μ^n, где показатель степени принимается рав ным $1 \div 4$. Иногда для разных значений угла рассеяния подбираются раз ные значения n.

При рассеянии твердыми телами расчет сектора осложняется, так ка даже при толщине препарата 0,01μ каждый электрон испытывает нескольк неупругих столкновений, поэтому интенсивность некогерентного рассея ния изменяется медленнее, чем $1/\mu^4$. В связи с этим нами был предложе следующий метод расчета профиля сектора, не требующий знания распре

еления интенсивности и автоматически исключающий все виды рассеяия, вызывающие наложение неравномерного фона на молекулярное расеяние.

Б серии микрофотограмм (рис. 1), полученных при неизменных услоиях эксперимента, но с разными экспозициями, от вещества, для котоого рассчитывается сектор, проводится прямая линия, параллельная эмновой линии, отвечающая равной плотности почернения. Точки переечения этой линии с линией фона каждой из микрофотограмм позволяют становить соотношение между экспозициями в разных кольцевых зонах лектронограммы для получения одинаковой плотности почернения фона и пределить таким образом угол открытия сектора для каждого значения

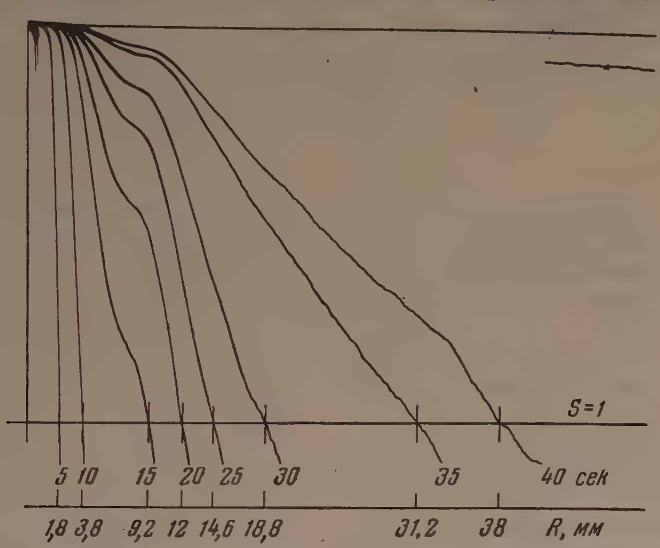


Рис. 1. Серия микрофотограмм для расчета формы сектора для плавленого кремнезема

о радиуса. На рис. 1 проведена линия, отвечающая постоянной плотности очернения $S=1$. Электронограммы исследуемого вещества получены с ектором также с плотностью почернения фона, близкой к единице.

В связи с тем, что интенсивность рассеяния вблизи центрального пучво много раз больше, чем на краю электронограммы, замена условия вной интенсивности условием равной плотности почернения для зных зон может привести к тому, что на электронограммах, полученных ектором, рассчитанным описанным выше способом, линия фона несколь- отклонится от линии, параллельной темновой линии. В таких случаях правленные значения углов открытия могут быть получены при помощи венства

$$\varphi_r' = \frac{S'}{S_r} \varphi_r,$$

е φ_r' и φ_r — соответственно исправленное и первоначальное значея угла открытия сектора, S' — исправленное постоянное значение плотсти и S_r — экспериментально полученное с сектором значение плотсти почернения.

Соответствие формы изготовленного сектора расчету проверяется пуı проектирования изображения сектора на шаблон с 5-кратным увелиием. Для обнаружения невидимых при этом на кромке сектора дефек- (выступы и выемки), которые могут вызвать появление ложных колец ониженной или повышенной плотностью почернения фотопластинок, микрофотометрировали пластинки после облучения через вращающийсектор пучком электронов одинаковой интенсивности по всему сечению.

Механизм для вращения сектора находится в цилиндрической камере (рис. 2), вмонтированной между камерой образцов и фотокамерой электронографа ЭМ-4[3]. Внутри этой камеры закреплен подшипник для установки сектора, приводящийся в быстрое вращение (свыше 600 об мин$^{-1}$) мотором, находящимся в вакуумном объеме. Центр подшипника совмещен с большой

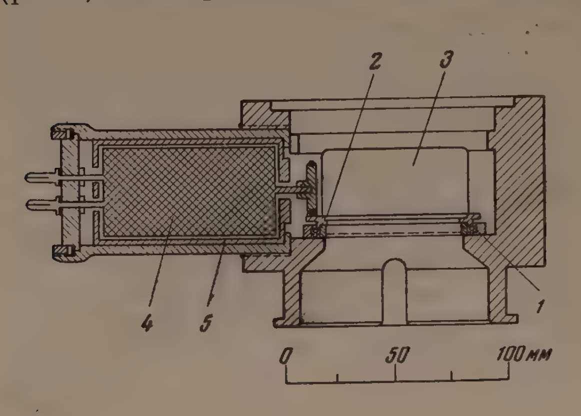


Рис. 2. Камера с механизмом для вращения сектора: *1* — подшипник, *2* — гнездо подшипника для установки сектора, *3* — люк для смены сектора, *4* — мотор, *5* —экран

точностью с осью электронного пучка. Сектор, вырезанный из тонкого листового металла, точно (до 0,03 мм) центрированный в жесткой кольцевой оправе, помещается вместе с ней в подшипнике. Контроль центровки в обоих случаях производился при помощи микроскопа с увеличением 150×. Благодаря этому секторы могут легко заменяться (без дополнительной юстировки) через вакуумно уплотняемый люк, имеющийся в боковой стенке камеры.

Для устранения чрезмерного засвечивания центральной части фотопластинки нерассеянным пучком и вызываемым им излучением в центре сектора сделана цилиндрическая ловушка. Отверстие в дне ловушки служит для проверки фокусировки по центральному пучку при неподвижном секторе. При вращении сектора отверстие закрывается затвором, приводящимся в действие центробежной силой.

Опыт применения сектора для исследования твердых веществ показал, что форма сектора зависит не только, как это предполагалось ранее, от

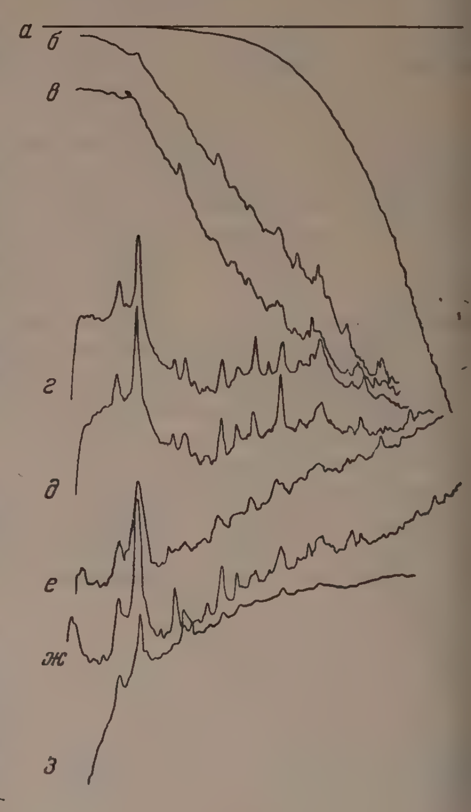


Рис. 3. Влияние толщины образца на выравнивание фона от атомного рассеяния сектором: *а* — рассеяние остатками воздуха при длительной экспозиции, *б* — *з*— рассеяние мелкодисперсными препаратами кристаллического кварца с постепенно увеличивающейся толщиной образцов

химического состава вещества и ускоряющего напряжения, но также и от толщины исследуемого образца. На рис. 3 приведена серия микрофотограмм, полученных от мелкодисперсных образцов кристаллического кварца, имевших различную толщину (кривая *а* получена микрофотометрированием снимка, экспонированного длительное время в отсутствие образца; рассеяние вызвано остатками газа). При очень малой толщине

образцов выравнивание фона получается неполное (кривые *б* и *в*). По мере увеличения толщины выравнивание улучшается, а при очень большой толщине наступает чрезмерное «срезание» фона при малых углах. Объясняется это тем, что при очень малой толщине образца сильно сказывается рассеяние электронов частицами газа, оставшимися в электронографе. При очень большой толщине значительную роль начинает играть некогерентное рассеяние под большими углами.

Уменьшение интенсивности атомного рассеяния при помощи вращающегося сектора сопровождается пропорциональным уменьшением и максимумов интенсивности, определяемых строением вещества; сильнее — центральных и слабее — периферийных.

Из этого существенного обстоятельства, на которое до настоящего времени при исследовании газов не обращали внимания, вытекают следующие требования к методике.

1. Для определения истинного распределения интенсивности рассеяния, определяемого структурой, необходимо вводить к этой части рассеяния поправочный множитель, обратно пропорциональный углам открытия сектора.

2. Все виды рассеяния, на величину которых можно в известных пределах влиять (рассеяние остатками воздуха, некогерентное рассеяние), должны быть доведены до минимума.

3. Толщина исследуемых слоев и толщина слоев, применяемых для расчета сектора, не должны сильно различаться.

Вследствие отсутствия большого различия между плотностью почернения в центральной и периферийных частях электронограмм, полученных с сектором, чувствительность регистрирующей части микрофотометра может быть повышена до предела, ограничиваемого зерном фотоэмульсии.

Для уменьшения влияния зерна мы подвергали электронограммы во время микрофотометрирования колебаниям в своей плоскости на небольшой угол относительно оси, проходящей через центр электронограммы (рис. 4).

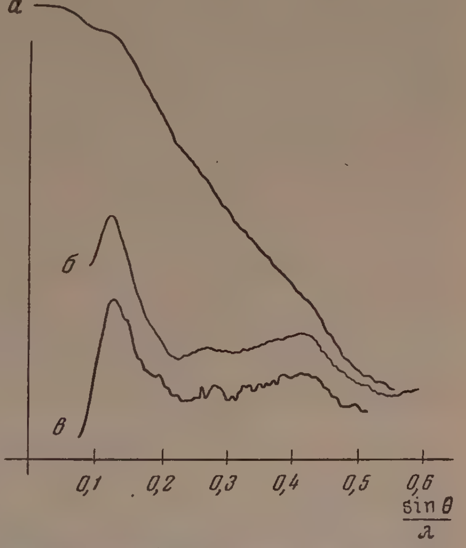


Рис. 4. Микрофотограммы, полученные от плавленного кремнезема: *а* — без сектора, *б* — с сектором и качанием электронограммы при микрофотометрировании, *в* — с сектором, но без качания электронограммы при микрофотометрировании

Устройство для вращения сектора на пути электронного пучка в сочетании с электронной оптикой электронографа ЭМ-4 было использовано нами также и для решения задачи, неизбежно возникающей при абсолютных измерениях распределения интенсивности рассеянных электронов,— для определения характеристической кривой фотоэмульсии.

В этом случае вместо сектора с непрерывным изменением угла открытия применялся ступенчатый сектор, углы открытия которого в кольцевых зонах (шириной в несколько миллиметров) с разными радиусами имели значения 3, 6, 9, 18, 36, 72, 144° и создавали, таким образом, при вращении сектора для разных зон фотопластинки время экспозиции, пропорциональное этим значениям.

Второе условие, необходимое для сенситометрирования,— однородная интенсивность по всему сечению падающего на сектор пучка — выполнялось при включении в отсутствие препарата двойной электромагнитной

линзы в режиме для получения теневого электрономикроскопического изображения.

Плотность электронного пучка на фотопластинке определялась отношением полного тока пучка, падающего на нее, к площади облучаемой поверхности пластинки. Для измерения полного тока пучка, падающего на пластинку, вторая линза электронографа выключалась, и пучок, имеющий сечение менее 1 мм, улавливался коллектором, соединенным с усилителем постоянного тока, позволяющим измерять ток до 10^{-13} А.

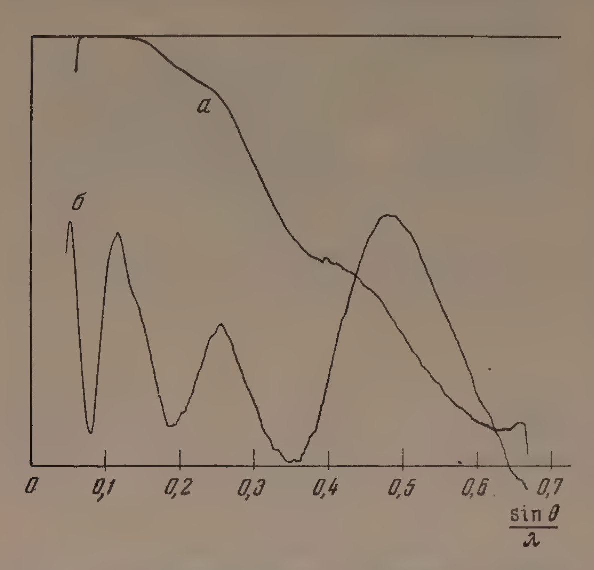


Рис. 5. Микрофотограммы от пленки коллодия: *а* — без сектора, *б* — с сектором

Применение описанного в данной статье метода открывает новые возможности для исследования строения некристаллических веществ, позволяя получать кривые рассеяния электронов, значительно более богатые деталями.

Приведенные на рис. 4 и 5 микрофотограммы от мелкодисперсного препарата плавленого кремнезема и пленки коллодия, исследовавшихся при помощи вращающегося сектора, содержат четкие максимумы, которые не наблюдаются на кривых, полученных без сектора.

Цитированная литература

1. Finbak H., Avhandl. Norske Videnkaps — Akad. Oslo, I. Math.-Naturw. Klasse, *13* (1937).
2. Debye P. P., Phys. ZS., 40, 66 (1939).
3. Багдыкьянц Г. О., Изв. АН СССР, Серия физич., 16, 255 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

М. Е. ГУРЕВИЧ

ОБ ОДНОМ ПРОСТОМ МЕТОДЕ НАБЛЮДЕНИЯ ФОТОИОНИЗАЦИОННОГО ДЕЙСТВИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Многочисленные конструкции дозиметров не полностью удовлетворяют ентгенологов различного профиля. Необходимо создание различных протых и дешевых конструкций приборов, позволяющих производить протейшие дозиметрические измерения в самых разнообразных условиях.

Мощность дозы определяется чаще всего по фотоионизационному дейтвию рентгеновых лучей. Принципиально можно наблюдать это действие ри атмосферном давлении на установке, аналогичной той, которая была спользована А. Г. Столетовым в его опытах с ультрафиолетовыми лумми [1]. Задачей настоящей работы было создание для целей дозиметрии оеобразного воздушного элемента, превращающего энергию излуения в энергию электрического тока.

Две металлические пластины размером 30×30 см располагались паллельно одна другой на расстоянии 2—3 мм так, чтобы ось рентгеновкого пучка была перпендикулярна к пластинам. Ближайшая к фокусу нтгеновской трубки пластина была алюминиевой, а другая — медной ли железной. Пластины соединялись с зеркальным гальванометром, евшим чувствительность порядка 10^{-9} А на деление.

Между металлическими пластинами описанной установки существола естественная контактная разность потенциалов, причем алюминиея пластина была положительным, а медная или железная — отрицательм полюсом. При включении рентгеновской трубки гальванометр, соединный с пластинами, регистрировал фотоионизационный ток. Эффект л вполне отчетлив, так как при близком параллельном расположении астин значительная часть ионов, создававшихся в межэлектродном проанстве, улавливалась соответствующим электродом. Можно предпожить, что алюминиевая пластина служила также коллектором для наиее быстрых фотоэлектронов, вырывавшихся под действием рентгеновых чей из медной или железной пластины. В то же время алюминиевая астина ослабляла первичный пучок рентгеновых лучей и отфильтровыла наиболее длинноволновую часть непрерывного спектра.

Источником рентгеновского излучения служила трубка с вольфрамовым одом, предназначенная для глубокой терапии. Использовались напряния в интервале 120÷180 kV и сила тока до 15 mA.

Для проверки чувствительности установки к изменениям мощности ы была исследована зависимость наблюдаемого фотоионизационного а от силы тока в рентгеновской трубке при постоянном напряжении последней. Было обнаружено увеличение фотоионизационного тока по аболическому закону, причем при мощности дозы порядка десятков тген в минуту можно было регистрировать 10%-ные изменения мощти.

Наблюдавшаяся зависимость оказалась хорошо воспроизводимой при овии, что поверхность медной или железной пластины не подвергалась ьному механическому или термическому воздействию.

Система из алюминиевой и медной пластин оказалась более чувстви-

9*

тельной, чем система из алюминиевой и железной пластин. Последне обстоятельство легко объяснить тем, что контактная разность потенциа лов между алюминием и медью больше, чем между алюминием и железом

При изучении зависимости силы фотоионизационного тока от напря жения на рентгеновской трубке (при постоянной силе тока, текущего чере рентгеновскую трубку) было обнаружено линейное возрастание фото ионизационного тока. Последнее обстоятельство объясняется тем, что мощ ность непрерывного излучения пропорциональна квадрату напряжения а сила фотоионизационного тока пропорциональна корню квадратному и мощности излучения.

При увеличении расстояния между электродными пластинами наблю далось заметное уменьшение силы фотоионизационного тока, а при рас стоянии более 15 мм эффект оказывался уже неуловимым. Причиной этог являлось уменьшение напряженности поля в межэлектродном простран стве, а следовательно, и уменьшение числа ионов, участвовавших в фото ионизационном токе. При подаче на электроды дополнительного напря жения от внешнего источника можно было наблюдать фотоионизационны ток и при бо́льших расстояниях между электродами.

Описанная установка оказалась нечувствительной к небольшим се зонным изменениям атмосферного давления и влажности, однако она силь но реагировала на изменение состояния поверхности медной или железно пластины: при очистке рабочей поверхности наждачной бумагой величин фотоионизационного тока резко спадала (примерно в полтора-два раза Через несколько дней фотоионизационный ток вновь увеличивалс а примерно через две недели достигал первоначального значения.

Можно предположить, что указанный эффект был связан с разруш нием окисной пленки на поверхности металла и с последующим ее ест ственным восстановлением.

Проведенная работа позволяет сделать вывод о том, что описанна простейшая система из двух разнородных пластин, соединенных с гальван метром, может служить для грубой оценки относительных изменени мощности дозы. Изменяя толщину алюминиевой пластины, можно пр способить установку к работе в различных интервалах мощности (за сч ослабления первичного пучка). Можно увеличить чувствительность уст новки за счет увеличения размера пластин, уменьшения расстояния ме ду ними или за счет подачи дополнительной внешней разности потенци лов на электроды (последний вариант не очень удачен, так как потребу постоянного контроля стабильности внешнего источника напряжения

Описанную систему можно использовать при работе с рассеянн излучением. В этом случае пластины следует поворачивать или установи три комплекта пластин под углом 90° одна к другой, располагая око каждой медной пластины две алюминиевые пластины (с двух сторон).

При постоянной мощности дозы излучения описанная установка мож быть использована для регистрации некоторых изменений на поверхнос металла, причем исследуемая поверхность должна в этом случае служи одним из электродов.

Киргизский сельскохозяйственный институт

Цитированная литература

1. Столетов А. Г., Собр. соч., т. 1.— Изд. АН СССР, М.— Л, 1941.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

`. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Н. А. ИГНАТЬЕВ

ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ И СРАВНЕНИЯ ДЕБАЕГРАММ

В практике рентгенографического анализа часто приходится сравни- ать между собой две или несколько рентгенограмм и визуально оценивать нтенсивность линий.

Сравнение рентгенограмм обычно представляет значительные трудности.)дин из наиболее простых способов — накладывание одной рентге- ограммы на другую — позволяет наблюдать только значительные сме- дения линий одной рентгенограммы относительно линий другой, да и то ишь качественно. Слабые инии просмотреть этим пособом совсем не удается.

Лучшие результаты дает етод сравнения на приборе, поле зрения которого од- овременно можно наблю- дать две сравниваемые рент- енограммы, расположенные ядом параллельно одна другой.

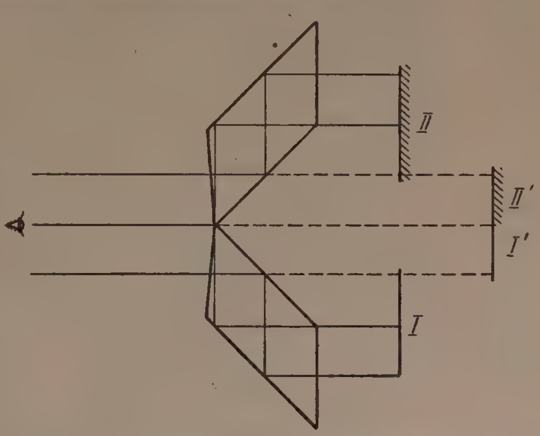


Рис. 1. Совмещение изображений двух рентгенограмм: *I* и *II* — две рентгенограммы, *I′* и *II′* — совмещенные изображения половинок рентгенограмм *I* и *II*

На этом принципе нами азработан прибор, имеющий екоторые преимущества пе- ед существующими, в том исле и перед компаратора- и. Принцип его работы остоит в том, что при по- ощи оптики, подобной той, оторая применяется в ви- уальных фотометрах, изоб- ажения двух сравниваемых рентгенограмм располагаются в поле зрения рибора рядом, причем от каждой рентгенограммы «отрезается» половина.)бе «отрезанные» половины складываются «разрезанными» сторонами месте и рассматриваются через окуляр (рис. 1). Перемещением одной з рентгенограмм вдоль ее длины или поворотом призм можно смещать зображения рентгенограмм одну относительно другой.

Все детали прибора смонтированы на массивном штативе *1* (рис. 2 и 3). ентгенограммы укрепляются на двух стеклянных пластинках, вставлен- ых в металлические рамки. Одна из рамок *2* укреплена неподвижно на аретке *3* и может перемещаться вместе с кареткой по направляющим *4*. торая рамка *5* может передвигаться не только вместе с кареткой, но и тносительно последней. Перемещение каретки можно измерять при по- ощи шкалы и нониуса *18* (рис. 3) (точность 0,1 мм). Перемещение подвиж- ой рамки *5* относительно каретки измеряется микрометром *19* (рис. 3), рикрепленным к каретке *3* (точность 0,01 мм).

Оптическая система прибора представлена на рис. 2. Электрическая втомобильная лампа *7* при помощи призм *8* и конденсоров *9* равноме свещает рентгенограммы *10*. Изображения рентгенограмм при помощи бъективов *11* фокусируются в плоскости верхних граней призм *12*.

Эти изображения рассматриваются через призму *13* и окуляр *14*. Для регулирования освещенности изображений рентгенограмм объективы снабжаются калиброванными диафрагмами *15*. Диафрагмами можно уравнивать почернения рентгенограмм, если они сильно отличаются друг от друга, и полуколичественно измерять почернения линий и фона.

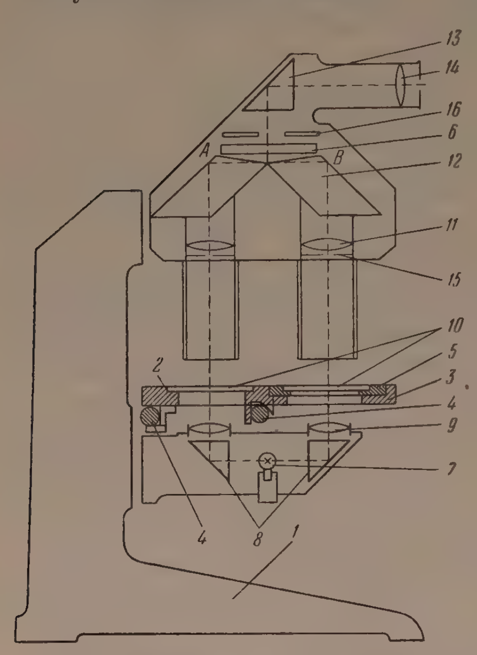


Рис. 2. Схематическое изображение прибора сбоку: *1* — штатив, *2* — рамка для эталонной рентгенограммы, *3* — каретка, *4* — направляющие каретки, *5* — подвижная рамка для измеряемой рентгенограммы, *6* — стеклянная пластинка с нанесенными визирами, *7* — лампочка, *8* — призмы, *9* — конденсор, *10* — рентгенограммы, *11* — объектив, *12* — призма, *13* — призма окуляра, *14* — окуляр, *15* — калиброванные диафрагмы, *16* — щелевая диафрагма, ограничивающая поле зрения

Диафрагма *16* служит для ограничения поля зрения. На стеклянной пластинке *6*, находящейся в фокальной плоскости объективов, нанесены визиры. Прибор дает небольшое (1,5 — 2-кратное) увеличение.

Прибором можно измерять расстояния между симметричными линиями и относительное почернение линий и фона одной рентгенограммы, а также производить качественное и количественное сравнение двух рентгенограмм.

Расстояния между симметричными линиями одной рентгенограммы измеряются обычными методами: рентгенограмма укрепляется на рамке *2* и перемещением каретки изображение каждой линии устанавливается против визира *6*, а по шкале *18* (рис. 3) делаются отсчеты.

Почернение линий в этом случае можно измерять сравнением их с серым калиброванным клином, помещенным на рамке *5* или при помощи простого ступенчатого серого клина, изготовленного из засвеченной с разными экспозициями рентгеновской пленки, в комбинации с изменением освещенности калиброванными диафрагмами *15*.

Чтобы избежать влияния формы и ширины линий на точность измерения их почернения, щелевой диафрагмой *16* «вырезываются» узкие полоски в изображениях максимума линии и серого клина, а сменой окуляр доводят увеличение до 5—6-кратного.

Сравниваемые рентгенограммы укладываются на стеклянные пластинк рамок по меткам, устанавливающим правильное положение их лини симметрии. Визуальное сравнение (качественное) можно сделать, совме щая линии одной рентгенограммы с линиями другой перемещением по движной рамки *5* относительно каретки, т. е. относительно другой рент генограммы. Если сравниваемые рентгенограммы имеют различное почер нение, то дифрагмами *15* можно привести сравниваемые линии или фон к одной освещенности. Такое качественное сравнение значительно облег чает идентификацию кристаллических веществ. В этом случае одна из пла нок может быть рентгенограммой исследуемого вещества, а другая - рентгенограммой известной кристаллической фазы или искусственно п строенной по табличным данным межплоскостных расстояний.

Во многих случаях из сравнения рентгенограмм необходимо весьм точно определить изменения межплоскостных расстояний, т. е. измери

«смещения» линий одной рентгенограммы относительно линий другой. Наиболее точный метод измерения «смещений» линий заключается в съемке двух рентгенограмм на одну пленку, но он не всегда возможен. Кроме того, при соблюдении некоторых предосторожностей снимки на двух пленках могут вполне удовлетворить всем требованиям прецизионных измерений.

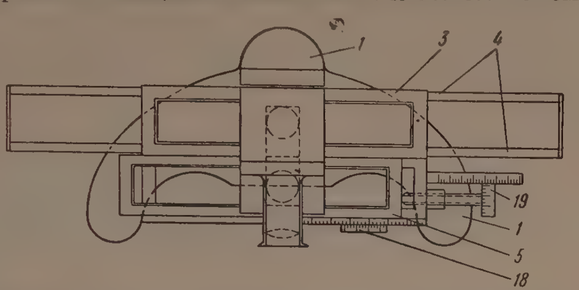


Рис. 3. Схематическое изображение прибора сверху: *18* — шкала с нониусом, *19* — барабан с микрометрической шкалой для измерения перемещения рамки *5*

Основным назначением предлагаемого прибора и является измерение таких «смещений» при сравнениях двух пленок. Измерения проводят в следующей последовательности. После укрепления пленок по меткам перемещением каретки вводят в поле зрения окуляра интересующую нас линию на одной стороне сравниваемых рентгенограмм. Микрометрическим винтом передвигают подвижную рамку с одной из пленок так, чтобы изображение полулиний одной рентгенограммы совместилось с изображением полулинии второй, т. е. линии были бы продолжением друг друга. Делают первый отсчет по шкале микрометра. Затем передвигают каретку для наблюдения другой стороны сравниваемых рентгенограмм и вводят в поле зрения окуляра соответствующую линию. Если расстояния между симметричными линиями первой и второй рентгенограмм не равны, то полулинии окажутся смещенными одна относительной другой. Вращая микрометрический винт, совмещают их и делают второй отсчет по шкале микрометра. Разность отсчетов даст «смещение» линий одной рентгенограммы относительно другой. Таким образом, измерение смещений линий на предлагаемом приборе сводится к двум установкам прибора на линию вместо четырех при работе на компараторе. За счет этого погрешность измерений должна уменьшиться вдвое.

При любом методе измерения расстояний между линиями погрешность установки прибора на линию является основным фактором, от которого будет зависеть точность измерений. В существующих приборах на линию устанавливается визир. В описываемом приборе при измерении смещения линий визир не используется, одна линия устанавливается на другую. Испытания прибора показали, что совмещение одной с другой двух полулиний можно сделать не с меньшей, а в случае одинакового профиля сравниваемых линий — даже с большей точностью (в 1,5—2 раза), чем установку визира на середину линии.

Автором была изготовлена модель прибора и проведены ее испытания. Модель оказалась вполне пригодной для измерения и сравнения дебаеграмм. Для быстрого нахождения симметричных линий на обеих сторонах пленки рядом со шкалой *18* была укреплена шкала с началом отсчета от ее середины в обе стороны. Нахождение симметричных линий облегчалось тем, что при правильном расположении пленок на каретке установке визира *6* на симметричные линии соответствовали одинаковые отсчеты с правой и левой сторон шкалы.

На приборе измерялись и сравнивались рентгенограммы керамики с количеством линий, доходящим до 90, и, несмотря на это, все симметричные линии очень легко находились и с достаточной точностью измерялись. При сравнении этих рентгенограмм можно было заметить «смещения» линий в 0,02 — 0,03 мм.

Воронежский гос. университет

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Б. М. РОВИНСКИЙ, В. Г. ЛЮТЦАУ и А. И. АВДЕЕНКО

ИГОЛЬЧАТЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОПРОЕКТОР

Получение «точечного» источника рентгеновского излучения представляет значительный интерес для различных областей исследования материалов при помощи рентгеновых лучей. Применение трубок с острым фокусом при исследовании структуры вещества методами рентгенографии повышает резрешающую способность этих методов [1]. С другой стороны, открывается возможность использования рентгеновых лучей для построения микроскопа теневого типа. В этом случае размер источника рентгеновых лучей представляет собой один из основных факторов, определяющих разрешающую способность рентгеновского микроскопа.

В настоящей работе описывается разработанная нами конструкция для получения малого фокуса в рентгеновской трубке, отличная от ранее предложенных вариантов [2, 3] и использованная нами для целей рентгеновской теневой микроскопии.

Условия получения увеличенного изображения при теневом методе

Если принять, что на увеличенном теневом изображении невооруженный глаз способен различать нерезкость края детали изображения, т. е. полутень, шириной не менее 0,1 мм, то максимально возможное увеличение, которое может быть достигнуто при данном размере источника излучения, определится из выражения

$$r = \frac{R}{M-1}, \quad (1)$$

где r — радиус источника излучения, R — ширина полутени, не воспринимаемой глазом, M — увеличение.

Из выражения (1) следует, что при $R = 0{,}1$ мм для получения четкого изображения деталей объекта, увеличенных в 100 раз, необходим источник излучения с радиусом в 0,001 мм. При этом необходимо, чтобы размер источника излучения всегда был меньше исследуемых деталей.

Размытость края изображаемой детали получается также и вследствие дифракционного эффекта. Ширина диффракционной «бахромы» может быть определена с достаточной точностью из выражения, предложенного авторами [3]:

$$p = (\lambda b)^{1/2} M, \quad (2)$$

где p — ширина размытости края детали на увеличенном изображении, M — увеличение, λ — длина волны применяемого излучения, b — расстояние от источника излучения до исследуемого объекта.

Из выражения (2) следует, что четкость изображения при данном значении M будет наибольшей при минимальных значениях λ и b. Но, исходя из условия получения максимальной контрастности изображения, выгоднее применять длинноволновое излучение, в то время как расстояние от источника излучения до объекта b практически может быть уменьшено до величины, допускаемой конструкцией трубки. Подбирая в каждом случае наиболее выгодное соотношение входящих в выражение (2) величин,

представляется возможным получить минимальную величину размытости p. Так, при $\lambda = 2$ Å, $b = 4$ мм и $M = 100$ размытость края на изображении p будет равна 0,09 мм, т. е. меньше величины, разрешаемой глазом.

При выполнении условия $p \ll R \leqslant 0{,}1$ мм минимальное разрешаемое расстояние в объекте x при данном увеличении M определится из выражения

$$x \approx \frac{2p}{M} \approx \frac{2R}{M} \approx \frac{0{,}2}{M} \text{ мм}. \quad (3)$$

Таким образом, для построения рентгеновского теневого микроскопа с высокой разрешающей способностью прежде всего необходим источник рентгеновского излучения с возможно меньшим размером фокуса.

Конструкция микропроектора

Идея получения «точечного» источника рентгеновых лучей, положенная в основу описываемой конструкции, довольно проста.

От раскаленного катода в виде петли из тонкой вольфрамовой проволоки электроны под действием ускоряющего электрического поля направляются через фокусирующую диафрагму на острие тонкой металлической иглы, используемой в качестве анода. Если острие иглы-анода находится в вершине сходящегося электронного пучка, то рентгеновское излучение будет генерироваться на минимальном участке острия. Размер фокального пятна будет определяться площадью сечения электронного

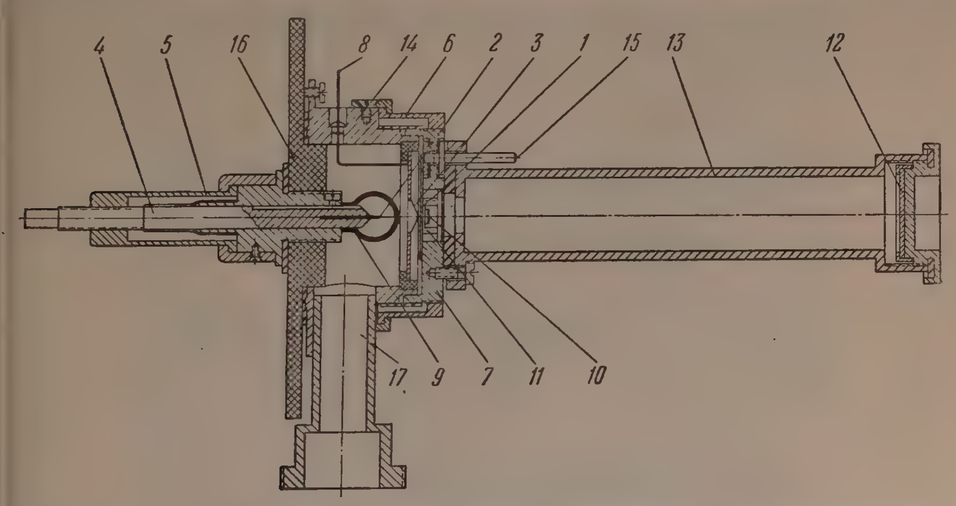


Рис. 1. Вертикальный разрез игольчатого рентгеновского микропроектора в сборке (масштаб 1 : 4): *1* — катод трубки, *2* — анод, *3* — диафрагма, *4* — держатель иглы, *5* — накидная гайка, *6* — кольцо, *7* — крышка, *8* — ввод для подачи напряжения на диафрагму, *9* — кварцевый колпачок, *10* — образец, *11* — окно для выхода лучей, *12* — кассета, *13* — вакуумная камера, *14* — корпус проектора, *15* — ввод для накала нити катода, *16* — изолятор из плексигласа, *17* — патрубок для откачки

пучка непосредственно у острия иглы-анода и геометрией вершины иглы (радиусом закругления острия и углом при вершине конуса). Рентгеновы лучи в виде расходящегося пучка выпускаются в направлении, обратном движению электронов.

На рис. 1 показан вертикальный разрез игольчатого рентгеновского микропроектора в сборке. Катод *1*, изготовленный из вольфрамовой проволоки ⌀ 0,07 мм, имеет форму петли ⌀ 0,25 мм. Анод трубки *2* представляет собой тонкую металлическую иглу с радиусом закругления острия 0,1 μ и телесным углом при вершине конуса около 10°. Заточка игл производится в электролитической ванне.

Для фокусировки электронного пучка применяется диафрагма *3*, выполненная в виде диска из листового никеля с конической средней частью. В вершине конуса диафрагмы имеется круглое отверстие ϕ 0,25 мм. Диафрагма изолирована от остальных деталей трубки и имеет свой ввод *8* для подачи на нее требуемого потенциала.

Игла-анод укреплена в держателе *4* и при помощи накидной гайки *5* может перемещаться вдоль оси проектора для установки острия в фокусе сходящегося пучка электронов без нарушения вакуума и центрировки относительно оси проектора. Кольцо *6* при повороте позволяет перемещать вдоль оси проектора крышку *7* с укрепленной в ней нитью катода *1*, т. е. менять положение фокуса электронного пучка на оси проектора.

Для дополнительной фокусировки электронов вблизи острия иглы-анода на держателе анода укрепляется кварцевый полый сферический колпачок *9* с отверстием ϕ 0,05 ÷ 0,1 мм. Колпачок укрепляется таким образом, чтобы конец иглы-анода находился на оси отверстия и не выступал из него. Несфокусированные электроны, попадая на стенки отверстия в колпачке, создают отрицательное поле вокруг острия иглы, дополняющее фокусировку.

Расходящийся пучок рентгеновых лучей выпускается через окно *11*. В случае съемки в атмосфере окно *11* на наружной поверхности крышки *7* закрывается тонкой органической пленкой, уплотняемой резиновым кольцом и фланцем. При съемке в вакууме пленка удаляется, а фланец заменяется вакуумной камерой *13* (вакуумная камера может быть использована и при съемках в атмосфере). Образец *10* может помещаться как в окне *11*, так и с наружной стороны трубки.

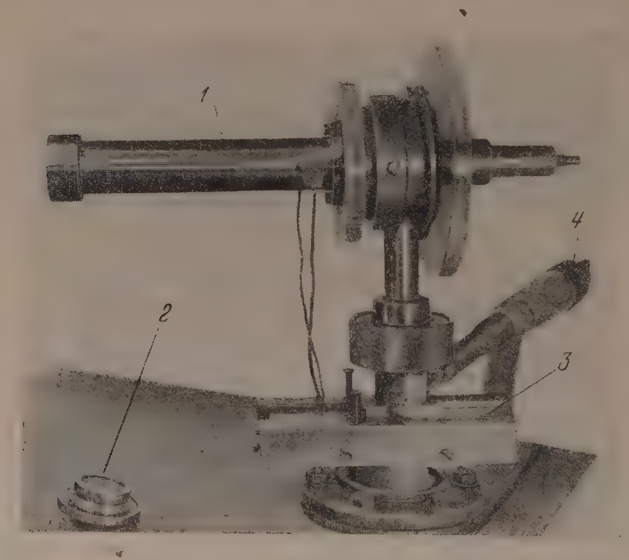


Рис. 2. Внешний вид рентгеновского микропроектора: *1* — вакуумная камера, *2* — кассета к вакуумной камере, *3* — вакуумный затвор (проектор в положении откачки), *4* — манометрическая лампа. Снимок сделан в $^1/_5$ натуральной величины

Накал катода производится от аккумуляторной батареи или от автотрансформатора через вводы *15*, из которых один соединен с землей через микроамперметр. Анодная часть проектора, находящаяся под высоким напряжением, изолирована от корпуса *14* изолятором *16* из органического стекла. При освещении проектора со стороны анодной части легко юстировать основные элементы трубки: производить установку иглы и центра

петли катода по оси проектора. В этом случае кассета *12* удаляется, в трубу вакуумной камеры *13* вводится тубус микроскопа с длиннофокусной оптикой.

Вакуумные уплотнения в местах соединения деталей и узлов выполнены на резине, периодически смазываемой вакуумной смазкой. Откачка воздуха из проектора производится через патрубок *17*, соединяющий проектор с вакуумной системой специальным затвором.

На рис. 2 приводится фотография внешнего вида рентгеновского микропроектора.

Результаты испытания микропроектора

Основная цель, которая преследовалась при испытании микропроектора,— определение величины фокуса источника рентгеновского излучения и разрешающей способности установки. При этом были найдены оптимальные условия, при которых размер фокуса получался минимальным, а разрешающая способность достигала максимального значения.

Для оценки разрешения, получаемого при теневой рентгеновской микроскопии, удобно пользоваться тонкими металлическими сетками. При помощи таких сеток возможно определение величины источника излучения, его формы и геометрических искажений изображения.

Мы использовали медную сетку, полученную электролитическим путем, с периодом в 0,055 мм и шириной нитей в 5 μ.

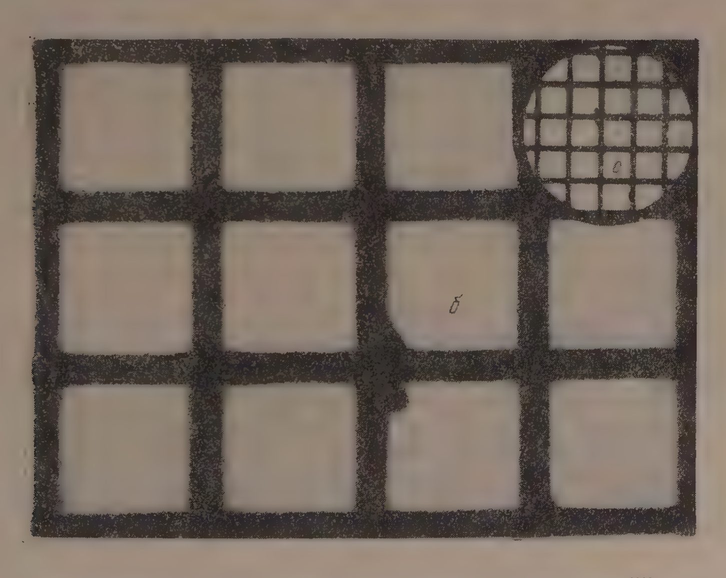


Рис. 3. Фотография медной сетки с периодом в 0,055 мм и шириной нитей в 5 μ, сделанная при помощи игольчатого микропроектора: *а* — прямое рентгеновское увеличение 100×, *б* — прямое рентгеновское увеличение 100×, последующее фотографическое увеличение 5×, общее увеличение 500×

На рис. 3 в правом верхнем углу приводится фотография такой сетки при увеличении 100× (негатив), полученная в рентгеновском микропроекторе без последующего фотографического увеличения. Как видно на фотографии, края нитей сетки имеют четкие очертания, а все изображение свободно от абберационных искажений. Исследование края изображения нити при помощи микрофотометра показало, что зона размытия R не превышает 0,03 мм.

Приведенная фотография была получена при следующих экспериментальных условиях. Диаметр нити катода 0,07 мм, диаметр петли катода 0,25 мм, ток накала катода 1,2 А, расстояние от плоскости петли

катода до плоскости отверстия диафрагмы 0,05 мм. Диаметр отверстия в диафрагме 0,25 мм, диафрагма под потенциалом земли. Расстояние от плоскости отверстия в диафрагме до острия иглы-анода 1 мм, радиус закругления острия иглы 0,1 μ, угол при вершине острия 10°. Игла-анод из вольфрамовой проволоки, напряжение 8 kV, анодный ток 5 μA. Расстояние от фокуса трубки до объекта (сетки) 2,8 мм. Съемка в вакуумной камере, экспозиция 3 мин на пленке Agfa Lauefilm, проявитель, рекомендованный той же фирмой.

Вместе с фотографией сетки с увеличением 100× на рис. 3 приведен снимок той же сетки, но с последующим фотографическим увеличением 5×, т. е. с общим увеличением 500×. Края нитей сетки в этом случае также достаточно четки, хотя ширина размытия достигает около 0,2 мм. Незначительная разница в размытии вертикальных и горизонтальных нитей свидетельствует о круглой форме фокусного пятна. Подставляя в выражение (1) полученные значения $M = 100$ и $R = 0{,}03$, определяем диаметр фокуса трубки, который оказывается равным 0,6 μ. Подставляя далее значения $b = 2{,}8$ мм, $\lambda = 1{,}5$ Å и $M = 100$ в выражение (2), находим, что ширина диффракционного размытия не превышает 0,01 мм. Таким образом, минимальное разрешение в объекте, определяемое из выражения (3) после подстановки в него $R = 0{,}03$ мм, дает значение $x = 0{,}6\ \mu$.

При соблюдении оптимального режима работы установка может эксплуатироваться длительное время. Так, вольфрамовые иглы при нагрузке в 0,03 W не оплавлялись даже при непрерывной работе в продолжении 6—7 час. При размере фокуса около 0,5÷0,6 μ излучающей поверхности около $3 \cdot 10^{-7}$ мм удельная мощность достигает ~ 100 kW мм$^{-2}$.

При использовании игл-анодов из более легкоплавких металлов нагрузка соответственно снижается. Так, при работе с железной иглой нагрузка снижается до 0,02 W. Замена или профилактическая заточка иглы-анода производится за 15—20 мин без нарушения работы вакуумных насосов.

Институт машиноведения
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Пинес Б. Я., Изв. АН СССР, Серия физич., **16**, 333 (1952).
2. Безверхий В. Д., Пинес Б. Я., ЖТФ, **17**, 1341 (1947).
3. Kosslett V. E., Nixon W. C., J. App. Phys., **24**, 616 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 7 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Б. М. РОВИНСКИЙ и В. Г. ЛЮТЦАУ

КАМЕРА-ОБСКУРА ДЛЯ ТЕНЕВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОСКОПИИ

В работе [1] были изложены основные требования, предъявляемые к устройству для теневой рентгеновской микроскопии, причем было показано, что разрешающая сила рентгеновского микропроектора определяется величиной фокусного пятна источника рентгеновых лучей. В настоящем сообщении описан другой тип микропроектора в виде камеры-обскуры с очень малым отверстием.

Камера-обскура [2] была изобретена еще в XVI веке Леонардо да Винчи или Папнуцием и исчерпывающе исследована Кеплером (1604 г.). В свое время она широко использовалась в виде простейшего оптического прибора.

Открытие рентгеновых лучей в 1895 г. послужило новым толчком к практическому использованию камеры-обскуры [3]. В настоящее время она находит широкое применение в рентгенотехнике при исследовании фокуса рентгеновских трубок. При этом обычно используются камеры-обскуры (лох-камеры) с круглым отверстием ⌀ 0,1÷0,2 мм и больше.

В работе [4] описывается устройство для исследования распределения химических элементов в поверхностном слое рентгенфлюоресцентным методом. Авторами [4] использована камера-обскура с круглым отверстием в 0,1 мм для получения микрофотографий при увеличении в камере 4× и общем увеличении 12×.

Условия получения увеличенного теневого изображения в камере-обскуре

Условия для получения увеличенного четкого теневого изображения крайне просты. Рентгеновы лучи, исходящие от широкого фокусного пятна рентгеновской трубки, пройдя через очень малое отвертие, дают расходящийся пучок лучей. Проходя через установленный на пути такого пучка образец, лучи в нем неоднородно поглощаются, и тогда на помещенной на их пути фотопластинке получается теневое изображение имеющихся в нем неоднородностей. Так же как в микропроекторе [1], увеличение, получаемое при помощи камеры-обскуры, определяется соотношением расстояний от отверстия, заменяющего «точечный» источник рентгеновых лучей, до фотопластинки и от отверстия камеры до образца. Аналогичным образом и разрешающая сила камеры-обскуры определяется диаметром отверстия.

Весьма важным является вопрос о светосиле камеры, так как она определяет в известной мере длительность экспозиции. Светосила камеры определяется, как известно, диаметром отверстия d — она пропорциональна d^2. Поэтому разрешение, которое может быть получено при помощи камеры-обскуры, практически лимитируется мощностью источника рентгеновых лучей. Предварительными опытами нами было установлено, что с обычными рентгеновскими трубками можно получить приемлемую экспозицию при отверстиях диаметром не меньше 0,5÷1 μ. Поэтому мы попытались осуществить проектор в виде камеры-обскуры с отверстием такого диаметра.

Техника выработки очень малых отверстий

Изготовление отверстий ϕ 0,5÷1 μ крайне затруднительно. В качестве материала для диафрагмы мы выбрали золото вследствие весьма большого коэффициента линейной абсорбции (толщина полупоглощающего слоя золота для излучения Fe-K_α равна 0,9 μ), а также благодаря его техническим свойствам. В пластинках толщиной 0,02—0,03 мм, отожженных при 500÷600°, оказалось практически возможным прокалывать остроконечной стальной иглой ровные отверстия очень малого диаметра.

Для прокалывания отверстий был использован прибор для определения микротвердости ПМТ-3. На рис. 1 представлена схема устройства

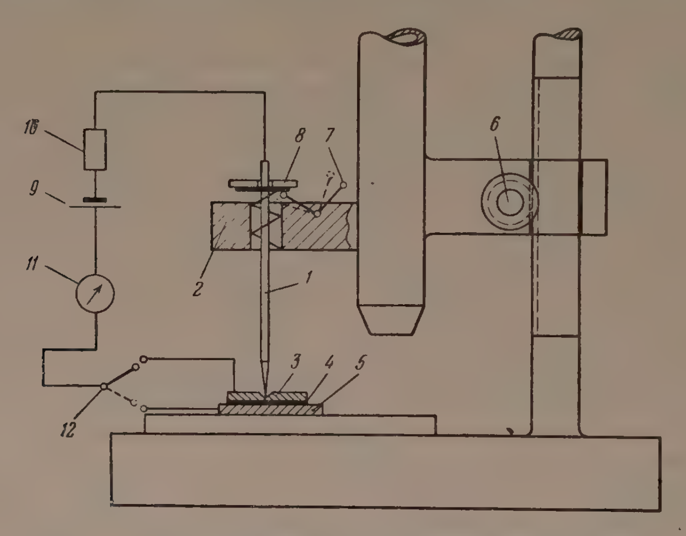


Рис. 1 Схема устройства для прокаливания отверстий с очень малым диаметром: *1* — стальная игла, *2* — нагрузочное устройство, *3* — пластинка, *4* — слой цапонового лака, *5* — свинцовая подложка, *6* — винт, *7* — арретир, *8* — груз, *9* — гальванический элемент, *10* — высокоомное сопротивление, *11* — гальванометр, *12* — переключатель

для прокалывания отверстий. Очень остро отточенная электролитическим способом стальная игла *1* с углом при вершине в 10÷15° и радиусом закругления острия около 0,1—0,2 μ укрепляется в нагрузочном устройстве *2* прибора ПМТ-3 взамен алмазного индентора. Пластинка *3* из отожженного золота приклеивается очень тонким слоем (толщиной около 1 μ) цапонового лака *4* к свинцовой подложке *5*, укрепленной на предметном столике прибора микротвердости. При помощи винта *6* игла опускается до соприкосновения с золотой пластинкой, после чего отпускается арретир *7* и тогда под действием груза *8* (2÷3 г) острие иглы вдавливается постепенно в пластинку и полностью ее прокалывает.

Фиксация момента соприкосновения иглы с прокалываемой золотой пластинкой и момента выхода иглы из нее в конце прокола осуществляется электрическим путем. Для этого один из полюсов гальванического элемента *9* (2 V) подключается через высокоомное сопротивление *10* к игле *1*, а другой полюс может быть подключен через гальванометр *11*, и переключатель *12* к золотой пластинке *3* или к свинцовой подложке *5*, изолированных друг от друга слоем цапонового лака *4*. Первоначально — первое положение — подключается золотая пластинка. При соприкосновении иглы с золотой пластинкой стрелка гальванометра отклоняется. Тогда переключатель устанавливается во второе положение — цепь размыкает-

я. После некоторого времени, когда игла проколет золотую пластинку ı слой цапонового лака и придет в соприкосновение со свинцовой подложкой, цепь вновь замыкается. Гальванометр *11* зафиксирует таким образом момент окончания прокола. Тогда груз снимается, и игла плавно поднимается.

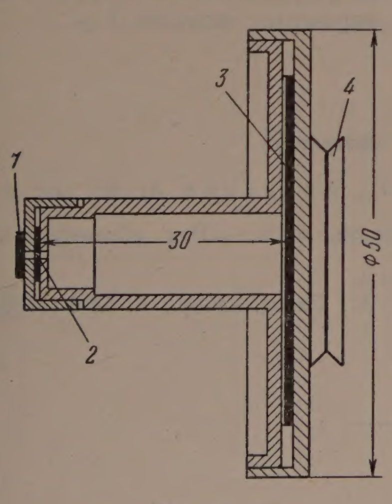
Сопротивление *10* подбирается такой величины, чтобы ток в цепи не вызывал оплавления острия иглы. Время прокола зависит от величины груза *8* и практически не превышает 1÷2 час.

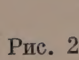
Описанным способом удается прокалывать хорошие отверстия ϕ 0,5 μ и меньше, хотя определить размер таких отверстий довольно трудно. Получаемые отверстия имеют коническую форму с телесным углом 10÷15°, обеспечивающим достаточную расходимость пучка лучей и, следовательно, достаточное поле зрения. Вследствие конусности «эффективный» диаметр отверстия, через которое практически проходят рентгеновы лучи, больше истинного наименьшего размера отверстия (на выходе иглы) на 10—20%, ı проходящий пучок лучей имеет размытый край.

Конструктивное оформление камеры-обскуры и результаты ее испытания

Для обеспечения достаточно большого увеличения целесообразно изготовить камеру небольших размеров. На рис. 2 представлен разрез изготовленной камеры-проектора. Рентгеновы лучи, исходящие от широкого фокуса разборной ионной трубки, проходят через образец *1*, диафрагму *2* камеры (исследуемый образец, как показано на фиг. 2, устанавливается вне камеры перед диафрагмой или внутри камеры) и попадают на фотопластинку *3*, на которой получается увеличенное теневое изображение.

Интенсивность свечения фокуса рентгеновских трубок обычно крайне неравномерна. Поэтому для получения с коническим пучком лучей теневого изображения с равномерным почернением по всей площади сечения фотопластинки микропроекционное устройство было спроектировано таким образом,




Рис. 2

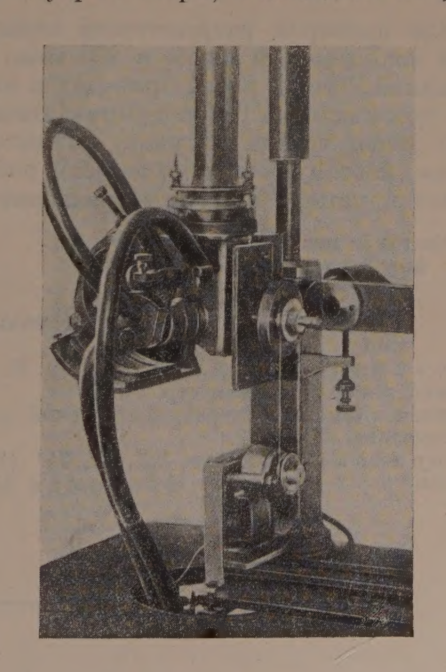

Рис. 3

Рис. 2. Разрез камеры-обскуры с входным отверстием ∅ <1 μ для теневой рентгеновской микроскопии: *1* — образец, *2* — диафрагма камеры, *3* — фотопластинка, *4* — шкив

Рис. 3. Общий вид камеры-проектора, установленной на разборной ионной рентгеновской трубке в рабочем положении

чтобы камера-проектор вместе с образцом и фотопластинкой вращались во время экспонирования вокруг оптической оси камеры. Вращение камеры осуществляется при помощи небольшого синхронного моторчика со скоростью 60 об $мин^{-1}$ через ременную передачу н ашкив *4* (см. рис. 2). Общий вид камеры-проектора, установленной на ионной трубке в рабочем положении, представлен на рис. 3.

При расстоянии от образца до отверстия, равном 0,3 мм, прямое увеличение, получаемое в камере-проекторе, равно 100 ×. При 10-кратном фотографическом увеличении достигается таким образом общее увеличение 1000 ×.

Съемки производились нами с излучением от кобальтового анода при напряжении 15 kV и токе 5 mA. Экспозиция при этом не превышала 30 мин — 1 час.

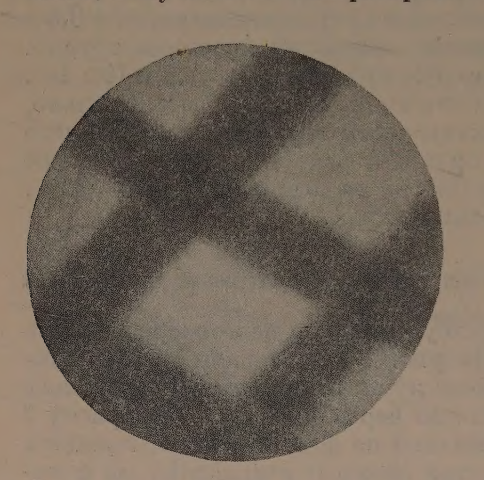


Рис. 4. Рентгеномикрофотография сетки, сплетенной из медной проволоки толщиной 23 μ (425 меш). Общее увеличение 450, прямое увеличение 50×

Для проверки разрешающей силы, получаемой в камере-проекторе, была использована сетка в 425 меш, сплетенная из медной проволоки толщиной 23 μ. На рис. 4 приводится микрофотограмма этой сетки при общем увеличении 450 × и прямом увеличении 50 ×. На микрофотограмме сетка имеет четкий рисунок, размытость края проволок не превышает 0,2 мм, поэтому, согласно данным работы [1], можно считать, что получаемое в камере-обскуре разрешение, вероятно, меньше 1 μ.

Институт машиноведения
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Ровинский Б. М., Лютцау В. Г., Авдеенко А. И., см. настоящий номер журнала, стр. 848.
2. Статья «Камера-обскура», Физический словарь, т. 2. — Изд. «Советская энциклопедия», М., 1937.
3. Uspenski N., Phys. ZS., 15, 717 (1914).
4. Альтшулер Л. В., Цукерман В. А., Завод. лабор., 5, 1278 (1938).

Материалы VI Всесоюзного совещания по ядерной спектроскопии

(Москва, 26—30 января 1956 г.)